



FACULTAD DE CIENCIAS

DEPARTAMENTO DE FÍSICA APLICADA

# **PROPIEDADES TERMO-MECÁNICAS DE SELLOS VITROCERÁMICOS DEL SISTEMA RO-MgO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- SiO<sub>2</sub> (R=Ba, Sr) PARA SOFC**

Memoria presentada por:

**Sonia Rodríguez López**

para optar al título de

**DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS**

Director:

**Dra. M<sup>a</sup> Jesús Pascual Francisco**

Instituto de Cerámica y Vidrio



Madrid 2016



Esta tesis doctoral ha sido realizada en el Departamento de Vidrios del Instituto de Cerámica y Vidrio (ICV-CSIC) y ha sido desarrollada en el marco del proyecto europeo FP7-JTI-CP-FCH: “Working towards Mass Manufactured, Low Cost and Robust SOFC stacks (MMLRC=SOFC)”, nº 278525.

Las estancias de investigación realizadas en el extranjero han sido financiadas por el programa JECS Trust de la Sociedad Europea de Cerámica (ECERS) y por el Institute for Energy and Climate Research (IEK-1), Forschungszentrum Jülich GmbH, Alemania. El autor agradece al Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) y a la dirección del Instituto de Cerámica y Vidrio (ICV) por permitir la realización de esta memoria.





Esta memoria de tesis doctoral cumple con los requisitos necesarios para obtener la mención internacional en el Título de Doctor que se describen en la normativa de enseñanzas universitarias de doctorado de la Universidad Autónoma de Madrid y que han sido establecidos en el artículo 15 del Real Decreto 99/2011 que establece la Ordenación de las Enseñanzas Universitarias Oficiales (BOE nº 35 de 28 de enero de 2011, páginas 13909-13926). La presente memoria de tesis doctoral ha sido informada por dos doctores que pertenecen a Instituciones de Educación Superior distintos de España:

**Prof. Dr. Francisco Carlos Serbena**

Institución: Departamento de Física, Universidade Estadual de Ponta Grossa.  
Ponta Grossa, Brasil.

**Dr. Araceli de Pablos Martín**

Institución: Center for Applied Microstructure Diagnostics (CAM), Fraunhofer Institute for Microstructure of Materials and Systems (IMWS).  
Halle, Germany.



A mis padres y hermanos



## Agradecimientos / Acknowledgements

Esta tesis no hubiese sido posible sin la ayuda de todas las personas que han contribuido y ayudado a la realización de la misma. En primer lugar me gustaría agradecer a mi directora de tesis, Dra. María Jesús Pascual Francisco, por la dedicación y la confianza puesta en mí desde un primer momento. Muchas gracias por el tiempo que me has dedicado y por todo lo que he aprendido estos años.

Al Prof. Manuel Hernández Vélez del Departamento de Física Aplicada de la Universidad Autónoma de Madrid por aceptar la tutela de esta tesis y haberme dado mi primera oportunidad en el mundo científico.

A la Prof. Alicia Durán, por su total disposición y dedicación en el trabajo, por su inestimable apoyo y ayuda en las discusiones de los resultados, por sus ideas inagotables, por la energía y motivación que tiene.

Al Dr. Francisco Muñoz Fraile por el apoyo en el análisis de e interpretación de los espectros de RMN.

Al Dr. Glenn Mather por su ayuda en las medias eléctricas y refinamiento Rietveld. Y como no por las correcciones del Inglés.

A la Dra. Carmen Baudín por su colaboración en las medidas mecánica y su apoyo en la discusión de resultados.

A la Dra. Araceli de Pablos Martin por aceptar la evaluación de la tesis.

Al Prof. Francisco Serbena por aceptar la evaluación de la tesis y por la colaboración científica.

A la Dra. Sara Serena por la ayuda con los diagramas de fases.

Al Porf. Fernando Lusquiños y al Dr. Rafael Comesaña por la colaboración en los recubrimientos por láser.

I want to thank all the international supervisors of the short-stays developed during these years and collaborators. Thanks to Dr. Norbert H. Menzler, Dra Sonja Groß-Barsnick, Prof. Ludger Blum, Dr Nikolaos Margaritis, Dr. Jürgen Malzbender, Dr. Qingping Fang, Malte Willberg and Jianping Wei; all from Forschungszentrum Jülich.

Al personal técnico del ICV, en especial a Eva y Juan por su gran ayuda en el trabajo experimental. Al departamento de vidrios, a mis compañeros y amigos del instituto, en especial a Chelo, Benito, Yhasmin, Mónica, Nerea, Juli, Yolanda, Juan, María, Ana, Zoilo, Miguel, Carlos, Giulio, José, Laura y Esther. Ha sido un placer compartir estos años con todos vosotros.

A mis amigos de siempre, y por supuesto a mi familia, a mis padres y hermanos.

Y a Pedro.

A todos, muchas gracias.

## Índice

<b>Resumen .....</b>	<b>1</b>
<b>Abstract .....</b>	<b>5</b>
<b>1 Introducción.....</b>	<b>9</b>
1.1 Pilas de óxido de combustible sólido (SOFC) .....	9
1.1.1 Definición y funcionamiento. ....	9
1.1.2 Materiales que constituyen las pilas SOFC.....	13
1.2 Tipos de pilas SOFC .....	17
1.2.1 Pila SOFC de configuración plana: Diseño de Forschungszentrum Jülich (FZJ). ....	19
1.3 Materiales para el sellado de pilas SOFC .....	22
1.3.1 Sellos de compresión.....	24
1.3.2 Sellos flexibles .....	25
1.3.3 Sellos rígidos.....	26
1.3.4 Nuevas aproximaciones para el procesamiento de los sellos.....	31
1.3.5 Sistema BaO-MgO-SiO <sub>2</sub> .....	32
1.4 Estado del arte de las propiedades mecánicas de sellos vitrocerámicos .....	33
1.4.1 Propiedades mecánicas de los vitrocerámicos.....	34
1.4.2 Propiedades mecánicas de las uniones acero/sello vitrocerámico.....	41
1.5 Referencias.....	44
<b>2 Motivación y objetivos .....</b>	<b>57</b>
2.1 Motivación .....	57
2.2 Objetivos .....	60
2.3 Referencias.....	62
<b>3 Métodos y técnicas experimentales .....</b>	<b>65</b>
3.1 Preparación y fusión de los vidrios .....	65
3.2 Proceso de molienda y tamizado.....	66

3.3	Prensado, tratamiento térmico y rectificado.....	67
3.4	Ruta de procesamiento para la obtención de los sellos .....	68
3.4.1	Sustratos de sellado .....	68
3.4.2	Robot dispensador .....	69
3.4.3	Serigrafía o screen printing .....	70
3.4.4	Sellado asistido por laser.....	72
3.4.5	Sellado .....	73
3.5	Caracterización de los vidrios y vitrocerámicos.....	74
3.5.1	Análisis químico.....	74
3.5.2	Densidad y volumen molar.....	76
3.5.3	Dilatometría.....	76
3.5.4	Microscopía de calefacción .....	78
3.5.5	Análisis térmico diferencial (ATD) .....	80
3.5.6	Viscosimetría .....	86
3.5.7	Difracción de rayos X (DRX) y Difracción de rayos X a alta temperatura (DRXAT) .....	92
3.5.8	Refinamiento Rietveld .....	94
3.5.9	Resonancia magnética nuclear con rotación en el ángulo mágico (RMN-MAS) .....	96
3.5.10	Preparación metalográfica de las muestras .....	98
3.5.11	Microscopio electrónico de barrido (MEB) y análisis de energía de electrones dispersados (EDX). .....	99
3.5.12	Conductividad eléctrica .....	100
3.6	Propiedades mecánicas .....	102
3.6.1	Microindentación .....	102
3.6.2	Resistencia a la flexión .....	105
3.6.3	Resistencia a la tracción .....	110
3.6.4	Fluencia en compresión a alta temperatura o creep .....	111
3.6.5	Auto-curado o “Self-healing” .....	116
3.6.6	Estrés residual en las muestras procesadas por soldadura láser .....	117



3.7	Propiedades de las uniones .....	120
3.7.1	Estanqueidad de las uniones al helio. ....	120
3.7.2	Resistencia eléctrica a alta temperatura.....	121
3.7.3	Resistencia eléctrica en atmósfera dual.....	121
3.7.4	Compatibilidad química de los sellos .....	122
3.8	Referencias.....	122
<b>4</b>	<b>Sistemas RO-MgO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> y RO-ZnO-MgO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (R=Ba, Sr) .....</b>	<b>131</b>
4.1	Introducción.....	131
4.2	Sistemas y composiciones estudiadas .....	132
4.3	Propiedades dilatométricas .....	134
4.4	Densidad y volumen molar .....	139
4.5	Sinterización y adherencia de los vidrios .....	141
4.6	Conclusiones y selección de las composiciones.....	144
4.7	Referencias.....	145
<b>5</b>	<b>Preliminary study of glasses from the System BaO-MgO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. Dual-atmosphere test .....</b>	<b>151</b>
5.1	Introduction .....	151
5.2	Chemical analysis and structural characterization .....	152
5.3	Electrical conductivity of glass-ceramic pellets .....	158
5.4	Dual atmosphere test of sandwich samples .....	160
5.4.1	Electrical characterization .....	160
5.4.2	Microstructural characterization.....	163
5.5	Conclusions .....	169
5.6	References .....	170
<b>6</b>	<b>Caracterización y propiedades de las composiciones seleccionadas .....</b>	<b>175</b>
6.1	Introducción.....	175
6.2	Análisis químico .....	175

6.3	Curvas viscosidad-temperatura .....	176
6.4	Elección de los tamaños de partícula.....	181
6.5	Sinterización.....	184
6.6	Cristalización .....	191
6.7	Preparación de los vitrocerámicos, densificación y contracción .....	201
6.8	Difracción de rayos X .....	203
6.9	Microestructura de los vitro-cerámicos.....	220
6.10	Dilatación térmica .....	225
6.11	Viscosidad de vitrocerámicos.....	227
6.12	RMN de <sup>11</sup> B.....	233
6.13	Conductividad eléctrica .....	239
6.14	Conclusiones .....	241
6.15	Referencias.....	243
<b>7</b>	<b>Propiedades mecánicas .....</b>	<b>249</b>
7.1	Densificación y contracción .....	249
7.2	Microestructura y análisis microestructural .....	250
7.3	Dureza (H) y módulo de Young (E).....	262
7.4	Tensión de fractura .....	266
7.5	Fluencia en compresión a alta temperatura (creep) .....	280
7.6	Self-healing o auto-curado.....	284
7.7	Conclusiones .....	287
7.8	Referencias.....	289
<b>8</b>	<b>Estabilidad y propiedades de las uniones .....</b>	<b>293</b>
8.1	Sustratos para el sellado .....	294
8.2	Sellado y estanqueidad .....	294
8.3	Fases cristalinas tras el proceso de sellado .....	300
8.4	Resistencia eléctrica a alta temperatura de las uniones .....	302
8.5	Compatibilidad química de las uniones .....	304

8.5.1	Evolución de las uniones con el grado de cristalización del sello .....	305
8.5.2	Estabilidad frente al ciclado térmico .....	313
8.5.3	Estabilidad frente a la atmosfera reductora .....	317
8.5.4	Unión vitrocerámico-Media celda.....	320
8.6	Resistencia a la tracción de las uniones a temperatura ambiente .....	323
8.7	Tensión de fractura de las uniones .....	326
8.8	Conclusiones .....	334
8.9	Referencias.....	336
<b>9</b>	<b>Laser cladding of glass-ceramic sealants for SOFC.....</b>	<b>343</b>
9.1	Characterization of the glass.....	344
9.2	Characterization of the reaction interfaces (SEM and EDX) .....	346
9.3	Structural characterization: XRD and RMN.....	349
9.4	Residual stresses .....	352
9.5	Conclusions .....	356
9.6	References .....	356
<b>10</b>	<b>Scaling and seal performance in a SOFC stack.....</b>	<b>361</b>
10.1	Introduction .....	361
10.2	Stack design and assembly.....	362
10.3	Stack behavior.....	364
10.4	Post-mortem analysis .....	367
10.5	Conclusions .....	375
10.6	References .....	375
	<b>Conclusiones .....</b>	<b>377</b>
	<b>Conclusions .....</b>	<b>383</b>



## *Resumen*

Las pilas de combustible de óxido sólido (SOFC) han experimentado un gran desarrollo en la última década debido a su alta eficiencia en la generación de energía eléctrica sin la emisión de  $\text{CO}_2$  u otros gases contaminantes que contribuyan al efecto invernadero.

En la actualidad se están desarrollando pilas SOFC ligeras para aplicaciones estacionarias como las unidades de cogeneración residenciales (CHP), para aplicaciones de automoción como las unidades de potencia auxiliar (APU) y para dispositivos portátiles. Estas pilas proporcionan una eficiencia eléctrica de hasta el 60 % con gran versatilidad de combustible (syn-gas, GLP, metano o hidrógeno) y con una gran disminución en el coste debido a la reducción en la cantidad de material de interconexión para la fabricación de las mismas. Estos factores hacen que estos dispositivos sean muy atractivos para el sector energético.

Con el objetivo de aumentar la viabilidad de las SOFC existen numerosos programas de investigación a nivel mundial que tiene como objetivo mejorar la eficiencia, funcionamiento y vida media de estos dispositivos, aunque su implantación generalizada pasa también por una disminución de su coste y un aumento en su robustez. Un punto clave para mejorar estos dispositivos es la obtención de sellos vitrocerámicos con propiedades adecuadas a los requerimientos mecánicos de las pilas, ya que la inherente fragilidad de estos materiales puede ocasionar fugas con la consiguiente disminución en la eficiencia de las mismas. El proyecto europeo, en el que se enmarca esta tesis, tiene como objetivo la obtención de pilas SOFC ligeras de configuración plana con un diseño más robusto que proporcione bajo estrés térmico y mecánico así como reducción en el coste.

La presente tesis doctoral se basa en el diseño de sellos vitrocerámicos para SOFC ligeras de temperatura intermedia (IT) y configuración plana. El sistema vítreo empleado como punto de partida ha sido el sistema ternario  $\text{BaO-MgO-SiO}_2$ . Sobre este sistema se han realizado sustituciones parciales o totales por otros óxidos como  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$  o  $\text{SrO}$  con el objetivo de mejorar diversas propiedades del sello vitrocerámico, obteniéndose 4 sistemas distintos y un total de 20 composiciones vítreas. Tras realizar una caracterización térmica de los vidrios y vitrocerámicos obtenidos se seleccionaron las composiciones más adecuadas en cuanto a criterios de coeficiente de expansión térmica (CTE), adherencia sobre los sustratos a sellar y un apropiado comportamiento de sinterización-cristalización que se ajuste a las temperaturas de operación de las IT-SOFC.

Sobre las composiciones seleccionadas se realizó un completo estudio de las mismas que incluyó: caracterización química, térmica, eléctrica y micro-estructural. A partir de esta caracterización se estudiaron propiedades y procesos claves para estos materiales, las cuales se mencionan a continuación. Se estudió la viscosidad tanto de los vidrios como de los vitrocerámicos. Se determinó el CTE y su variación con el grado de cristalización. Se evaluó la sinterización y la eficiencia de la misma en función del tamaño de partícula del polvo de vidrio para la obtención de sellos densos y homogéneos. Se investigó la cristalización, su cinética y sus mecanismos así como la identificación de las fases cristalinas que precipitan y su cuantificación. Se confirmó la estabilidad de las fases con la ayuda del estudio de los correspondientes diagramas de equilibrio de fases. Se verificó el carácter aislante de los vitrocerámicos. Y se estudió la evolución de la microestructura de los mismos con el grado de cristalización. Los cambios en la coordinación del óxido de boro en el vidrio y los vitrocerámicos así como su posible volatilización a alta temperatura en aire también fueron evaluados.

Tras esta caracterización inicial se realizó un completo estudio del comportamiento termomecánico mediante la determinación de propiedades como la dureza, el módulo de Young, la resistencia a la fractura a temperatura ambiente y alta temperatura, la fluencia a compresión a alta temperatura y la capacidad de auto-curado de grietas. Comparándose los resultados obtenidos con los presentes en la literatura para otros sellos vitrocerámicos.

Para la obtención de uniones, se emplearon diferentes técnicas de procesamiento del polvo de vidrio como la tecnología de pasta y la serigrafía o “screen printing”, optimizándose los programas de sellado de las uniones y estudiándose la estanqueidad de las mismas tras el sellado. La variación de la estanqueidad después de tratamientos térmicos en aire y atmósfera reductora y tras el ciclado térmico fue estudiada a través la caracterización de las interfases de reacción de las uniones y los mecanismos de degradación de los sellos. Se evaluó el carácter aislante de las uniones y el grado de adherencia, así como la resistencia mecánica de las mismas a temperatura ambiente a través de medidas de tracción y resistencia a la flexión, estas últimas se realizaron también a alta temperatura. Con el objetivo de reducir tiempo y con ello costes, se realizó también una primera aproximación a un método novedoso para el procesamiento del sello como es la soldadura asistida por láser, caracterizándose las tensiones residuales generadas en la unión debidas a este procesamiento.

La composición con mejores propiedades para su uso como sello fue seleccionada para su escalado y prueba en una SOFC. Esta composición se empleó para el sellado de una pila SOFC de configuración plana con diseño F-10 (Forschungszentrum Jülich) que operó a 700°C durante 1500 h y que se sometió a tres ciclos térmicos de calentamiento-enfriamiento. Donde la pila presentó un comportamiento electroquímico usual y una estanqueidad dentro de los requisitos en todo momento. El sello mostró una alta estabilidad de las interfases entre el vitrocerámico/acero y el vitrocerámico/electrolito, una adecuada microestructura y una buena compatibilidad química después de la prueba en una pila real.





## ***Abstract***

Solid oxide fuel cells (SOFC) have undergone considerable development within the last decade due to their high efficiency in electric power generation without the generation of CO<sub>2</sub> or other polluting gases which contribute to the greenhouse effect.

Currently, lightweight SOFC stacks are being developed for stationary applications, such as Combined Heat and Power units (CHP), Auxiliary Power Units (APU) for automotive applications, as well as for portable device solutions. These stacks provide high efficiency, up to 60 %, with wide fuel flexibility (syn-gas, LPG, methane and hydrogen) and with a drop in cost thanks to the reduction of the interconnect materials consumption for the manufacturing process. All these factors contribute to rendering these devices very attractive for the energy sector.

In order to promote the commerciability of SOFC lightweight stacks there are a large number of research programmes worldwide dedicated to enhancing their efficiency, performance and lifetime, with their wide scale use necessarily involving a reduction in cost and increased robustness. A key component in developing these devices is the design of glass-ceramic seals that fulfil the mechanical requirements of the stack, since the inherent brittleness of these materials can produce leaks with the corresponding decrease in stack efficiency. The main goal of the European research project where this thesis has been developed is to obtain planar lightweight SOFC stacks with a more robust design which provide low thermal stress and reduction in manufacturing costs.

This doctoral thesis presents the design of glass-ceramic seals for intermediate temperature (IT) planar lightweight SOFC stacks. The vitreous system used as the starting point of the thesis was the BaO-MgO-SiO<sub>2</sub> ternary system. Either partial or total substitutions of the parent system with other modifier oxides were undertaken (such as B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO or SrO) with the aim of enhancing the glass-ceramic seal properties. In total, four different systems and twenty glass compositions were investigated. After completing a thermal characterization of the obtained glass and glass-ceramics, the most suitable compositions were selected, considering criteria of thermal expansion coefficient (TEC), adherence over substrates and appropriate sintering-crystallization behaviour for IT-SOFC operating temperatures.

A comprehensive study of the selected compositions was performed, including chemical, thermal, electrical and microstructural characterization. Based on the results, the key properties of the materials were studied. Glass and glass-ceramic viscosity and the variation of

TEC with the degree of crystallization were investigated. Furthermore, both the sintering behaviour and its efficiency depending on the glass powder particle size and heating rate were evaluated, in order to obtain dense and homogeneous seals. Research of the crystallization behaviour, its kinetics and mechanisms, as well as identification of the precipitating crystalline phases and their quantification, was performed. The stability of the phases was confirmed on studying the corresponding phase-equilibrium diagrams. In addition, the electrically isolating character of the glass-ceramics was verified. Finally, the evolution of the glass-ceramic microstructure with the degree of crystallization was studied. Changes in boron oxide coordination in the glass and glass-ceramics as well as possible boron volatilization were also evaluated.

After this initial characterization, a complete study of the thermal-mechanical behaviour was performed, which involved the determination of properties such as hardness, Young's modulus, fracture resistance at room and high temperature, creep behaviour and the self-healing capability of cracks. The mechanical properties were then compared with those already published in the literature for other glass-ceramic seals.

For the manufacturing of joints, different glass powder processing techniques were used, such as paste technology and screen printing, optimizing the sealing programs and studying the gas tightness after the joining process. Gas-tightness variation after thermal treatments in air and reducing atmosphere, and after thermal cycling, was also studied through the characterization of the reaction interfaces of joints and degradation mechanisms of the seals. The isolating properties of the joints and adherence to substrates were evaluated, in addition to their mechanical resistance at room temperature employing tensile and bending tests; the latter were also performed at high temperature. So as to reduce not only time but also cost, a first attempt at a novel method for seal processing involving laser cladding was also accomplished, characterising the residual tensions generated in the joint during this process.

The composition that showed the best properties to be used as a seal was selected for scale up and was tested in a planar SOFC stack with an F-10 design (Forschungszentrum Jülich) which operated at 700°C for 1500 h and during three thermal cycles. The stack presented not only the desired electrochemical behaviour, but also met gas tightness requirements throughout the operation period. The seal showed a high stability at the interfaces between the glass-ceramic/steel and glass-ceramic/electrolyte, an appropriate microstructure and good chemical compatibility with the other cell components on post-operation analysis.

# CAPÍTULO 1

---

## Introducción



## 1 Introducción

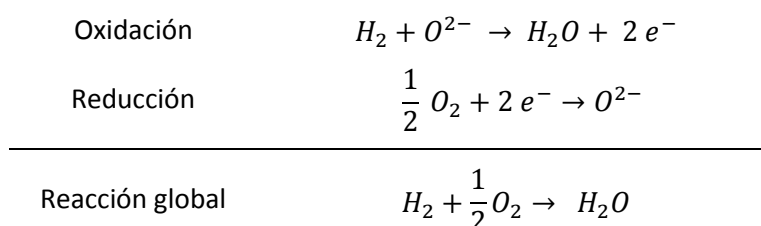
En la última década se ha producido un continuo incremento de la demanda energética con un aumento del 25 % [1]. En la actualidad, existe una alta dependencia del sector energético del consumo de petróleo, gas natural y carbón. El consumo de estos productos contribuye en gran medida a la emisión de gases altamente contaminantes que provocan el efecto invernadero ocasionando además de graves problemas medioambientales fluctuaciones económicas debido a que su valor de mercado es altamente especulativo [2,3]. Por otro lado, la alta peligrosidad de la energía nuclear y el bajo porcentaje que representan hoy en día las energías renovables, hace que sea necesario un nuevo modelo energético eficiente y menos contaminante [4].

Con este objetivo, en las últimas décadas se han investigado dispositivos de generación de energía que reduzcan las emisiones o que directamente no generen ningún producto contaminante. En este sentido, las pilas de óxido de combustible sólido representan una atractiva alternativa para el sector energético debido a su bajo nivel contaminante, alta eficiencia y la gran flexibilidad de combustible [2,4].

### 1.1 Pilas de óxido de combustible sólido (SOFC)

#### 1.1.1 Definición y funcionamiento.

Las pilas de óxido de combustible sólido (SOFC) son dispositivos electroquímicos sólidos que generan electricidad a partir de la reacción entre un combustible oxidante y un reductor, transformándose directamente la energía química de la reacción en energía eléctrica con una alta eficiencia [3,4]. A diferencia de las baterías estos dispositivos no almacenan energía, sino que son generadores electroquímicos que funcionan en continuo mientras se le suministre los combustibles necesarios. En general, las pilas de combustible están formadas por materiales cerámicos y se dividen en tres componentes: cátodo, ánodo y electrolito. En el cátodo es donde tiene lugar la reducción del combustible oxidante, generalmente oxígeno, y en el ánodo la oxidación del combustible reductor, generalmente hidrógeno, de acuerdo a las reacciones:



La Figura 1.1 muestra un esquema general del funcionamiento de una SOFC, en la que se observan los flujos de oxidante y combustible y la dirección del flujo de electrones generado.

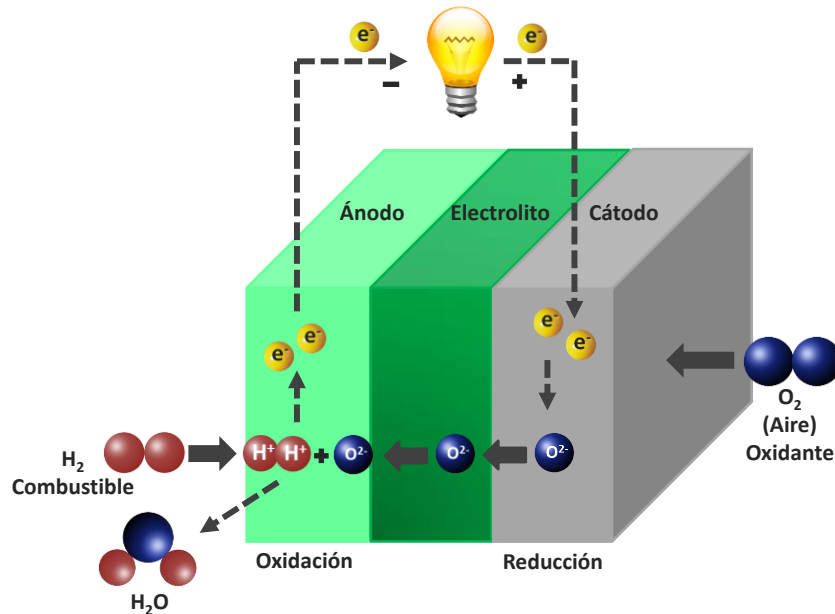


Figura 1.1 Esquema del principio de funcionamiento de una SOFC.

La operación de estas pilas está basada en la ecuación de Nernst para generar voltaje a partir de las diferencias de presiones parciales de oxígeno en los electrodos de acuerdo a:

$$E = \left( \frac{RT}{4F} \right) \ln \left( \frac{P_{O_2}(c)}{P_{O_2}(a)} \right) \quad (1.1)$$

donde  $R$  es la constante universal de los gases,  $T$  es la temperatura de operación,  $F$  es la constante de Faraday y  $P_{O_2}(c)$  y  $P_{O_2}(a)$  son las presiones parciales de oxígeno en el cátodo y en el ánodo, respectivamente.

El funcionamiento de estas pilas se basa en la conductividad iónica del electrolito, que a su vez mantiene físicamente separados el cátodo y el ánodo. La conductividad iónica del electrolito debe ser lo suficientemente alta para que la eficiencia en la producción de energía también lo sea, en torno a 0.01-0.1 S/cm para un espesor entre 1-100  $\mu m$ . Por lo general, la conductividad del electrolito aumenta con la temperatura y es debido a este factor por el cual se emplean altas temperaturas de operación en las pilas. En función del electrolito [5] que empleen las pilas de combustible se distinguen distintos tipos que operan a diferentes temperaturas y con distintas eficiencias, tal y como se recoge en la Figura 1.2.

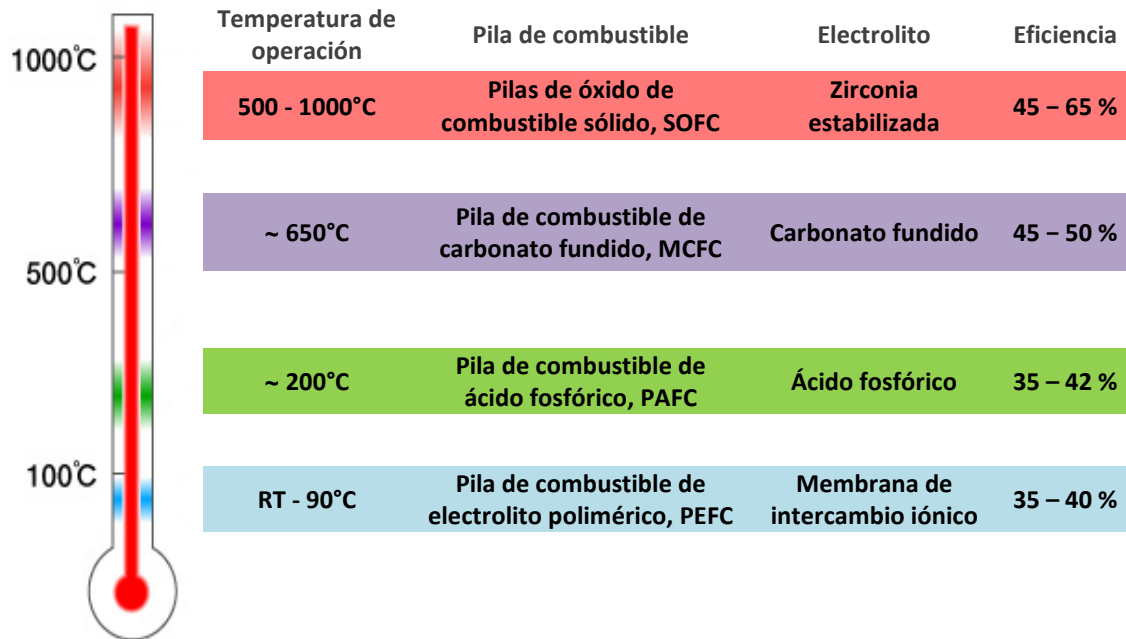


Figura 1.2 Tipos de pilas de combustible en función del electrolito empleado.

Debido a la alta eficiencia de las SOFC, estos dispositivos han experimentado un gran desarrollo en las últimas décadas. Pero, como todos los sistemas energéticos, las SOFC tienen ventajas (✓) y desventajas (✗), que se enumeran a continuación [3,4,6–8]:

- ✓ La alta eficiencia de las SOFC (entre un 45-65 %) destaca sobre el resto de pilas, llegando incluso a una eficiencia del 85 % cuando se combina en unidades de cogeneración electricidad y calor (Combined heat and power, CHP), empleando el calor generado como subproducto.
- ✓ La alta temperatura a la que trabajan permite el reformado interno del combustible si fuese necesario permitiendo una alta flexibilidad en la selección del mismo.
- ✓ Baja contaminación de sus materiales por sulfuros y monóxido de carbono (CO), pudiéndose incluso utilizar el CO como combustible.
- ✓ La elevada temperatura de trabajo también permite la ausencia de catalizadores de materiales nobles repercutiendo en un menor coste de las mismas.
- ✓ Bajo nivel de contaminación ambiental, reducción de la emisión de CO<sub>2</sub> y emisiones prácticamente despreciables de NO<sub>x</sub>.
- ✓ Al emplearse electrolitos sólidos se evita la corrosión.
- ✓ Diferentes morfologías (planas y tubulares) y carácter modular lo que permite proporcionar una amplia gama de potencias (100 W-1 MW).
- ✓ Elevadas potencias por unidad de volumen.

- ✓ Largo tiempo de vida media.
  - ✓ Aplicaciones estacionarias y portátiles (APU).
  - ✓ Bajo mantenimiento y alta automatización.
  - ✓ Baja contaminación acústica.
- 
- ✗ La elevada temperatura de trabajo también afecta a la degradación de los materiales.
  - ✗ Arranque lento debido también a la alta temperatura de operación.
  - ✗ Elevada resistencia del electrolito (que disminuye a medida que disminuye el espesor del mismo) y alta polarización de los electrodos a la temperatura de trabajo.
  - ✗ Envenenamiento del cátodo debido a la evaporación de Cr procedente del acero empleado como interconector.
  - ✗ Dificultad para fabricar celdas de grandes tamaños debido a la baja tenacidad de los materiales cerámicos que las componen, lo que ocasiona una limitación en la fabricación de plantas de alta potencia.
  - ✗ Requieren sellos herméticos, que aislen la parte catódica y anódica, así como las unidades entre sí para permitir su apilamiento.

En función de las aplicaciones y la potencia requerida se emplean distintas pilas de combustible que presentan diversas ventajas según se recoge en la Tabla 1.1.

*Tabla 1.1 Resumen de las distintas aplicaciones y ventajas principales de las pilas de combustibles en función de la potencia (adaptada a partir de [9]).*

Aplicaciones	Dispositivos portátiles			Transporte (coches, motos,...) y uso domestico (CHP)		Potencia estacionaria residencial, comercial e industrial (CHP) y transporte a gran escala		
	1	10	100	1K	10K	100K	1M	10M
Ventajas principales	Densidad de potencia más alta que las baterías			Baja contaminación Alta eficiencia		Baja contaminación Alta eficiencia Silenciosos		
Rango de aplicación de las pilas de combustible	DMFC			AFC		MCFC		
	PEMFC			SOFC		PAFC		



La posibilidad de apilamiento de las unidades proporciona un amplio rango de potencias y con ello su posible uso en distintas aplicaciones. En la actualidad se están comercializando y desarrollando dispositivos SOFC con distinta potencia, como se muestra en la Figura 1.3. De izquierda a derecha se muestran dispositivos comercializados actualmente para aplicaciones portátiles (250 W) y de transporte (5kW) así como unidades de generación a gran escala (250 kW y 1 MW) [4].

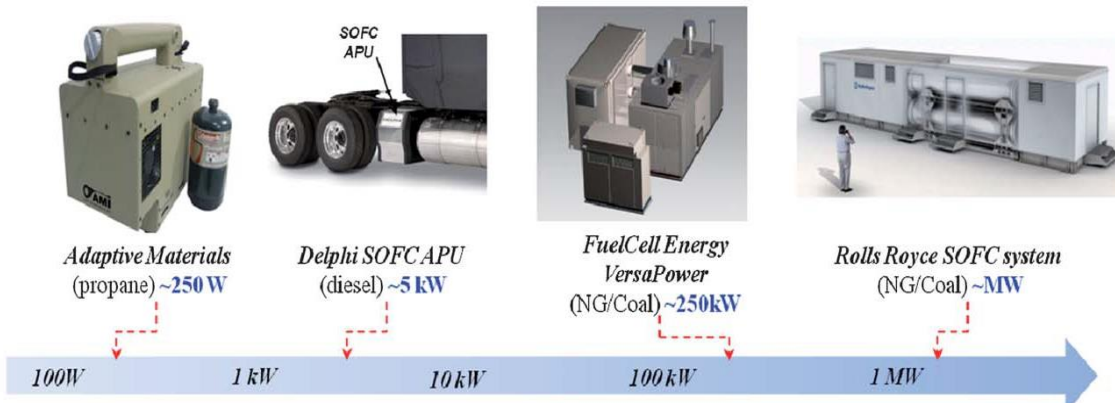


Figura 1.3 Dispositivos SOFC desarrollados en función de su potencia y aplicación [4].

### 1.1.2 Materiales que constituyen las pilas SOFC

En general las pilas están compuestas por un electrolito fino flanqueado entre dos electrodos porosos (cátodo y ánodo). Pero también hay otros materiales clave para la fabricación de estos dispositivos como los interconectores que constituyen el esqueleto de las pilas y los sellos que proporcionan la estanqueidad necesaria para el proceso. La Tabla 1.2 resume los materiales empleados en la fabricación de las SOFC [10].

En general, todos los materiales empleados en la fabricación de estas pilas deben tener una buenas estabilidad mecánica a alta temperatura, un adecuado coeficiente de expansión térmica (CTE) similar al del resto de materiales con los que estén en contacto y un coste asequible. Aunque cada material según su función posee otros requisitos derivados de su función en la pila.

Tabla 1.2 Materiales empleados en las SOFC [10].

Materiales alternativos para SOFC					
<u>Electrolitos</u>	Zr	YSZ SSZ	CaSZ		
	Ce	GDC GDC	SDC YDC	CDC	
	La	LSGM LSGMC	LSGMCF LSGMF	Basados en LaAlO <sub>3</sub>	
	Otros materiales	BCY YSTh YSHa	Basados en Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Basados en Pirocloros	Brownmilleritas de Ba y Sr	
<u>Ánodos</u>	Ní	NiO/YSZ NiO/SSZ	NiO/GDC NiO/SDC	NiO/YDC	
	Cu	CuO <sub>2</sub> /CeO/YSZ CuO/YSZ	CuO <sub>2</sub> /YZT CuO <sub>2</sub> /CeO <sub>2</sub> /SDC		
	La	La <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> CrO <sub>3</sub> La <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> Cr <sub>1-y</sub> M <sub>y</sub> O <sub>3</sub>	LST LAC		
	Otros materiales	CeO <sub>2</sub> /GDC TiO <sub>2</sub> /YSZ	Basados en Co Pt	Ru/YSZ	
<u>Cátodos</u>	Ga	GSC GSM	La		
	Sr	SSC NSC	LSFN LNF	LSC LNO	LSCF LSAF
	Pr	PCM PSM	LSCN LSF	LSMC LNC	LSMCr LBC
	Y	YSCF YCCF	LSM LSCNCu	LCM LSDNCu	LSCu
<u>Interconectores</u>	Metales	Aleaciones de cromo		Aceros inoxidables austeníticos o ferríticos	
	*Recubrimientos	LSM LCM	LSC MnO <sub>x</sub>	LSFeCo LSCr	Superalloys de Fe o Ni LaCoO <sub>3</sub>
	Cerámicos	Cromita de lantano			
<u>Sellos</u>	Vidrios	Vitrocerámicos	Micas		Composites

A pesar de que existen numerosos materiales para cada función en la pila, los que se emplean comúnmente se enumeran a continuación junto con la función de los mismos y algunas de sus características.

### Electrolito

Este material desempeña un papel clave en el funcionamiento de la pila, mediante la conducción de iones O<sup>2-</sup> desde el cátodo hacia el ánodo [6,11]. En la actualidad, el material más empleado es 8YSZ (8 % mol Ytria-Stabilized Zirconia) [10] ya que es un conductor iónico

puro con valores de 0.13 S/cm a 1000°C [6], además de buena estabilidad tanto en ambientes oxidantes como en reductores a largo plazo. Debido a que la conductividad iónica disminuye con la temperatura, la disminución en la temperatura de operación que han experimentado estos dispositivos en la última década se ha logrado gracias a la reducción del espesor de este material llegando a alcanzarse valores de ~ 10 µm y temperaturas de operación de 700°C.

La futura disminución de la temperatura pasa por el empleo de otro tipo de materiales para electrolito, ya que la obtención de capas menores de 10 µm de electrolito de 8YSZ con las adecuadas propiedades para esta aplicación resulta complicada. En este punto, los electrodos de CGO( $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ ), GDC, SNDC, ESB y DWSB [11] poseen mayores conductividades iónicas a menores temperaturas que el material de 8YSZ.

### Ánodo

Estos materiales deben ser conductores mixtos con alta conductividad electrónica ( $\geq 100$  S/cm) y con buena actividad electrocatalítica para disminuir la polarización de los mismos. Deben poseer una adecuada porosidad para un transporte eficaz de los gases así como permitir flexibilidad de combustible y presentar buena estabilidad en atmósfera reductora. Otros factores que debe poseer es tolerancia a la deposición de carbón, envenenamiento por sulfuros y reoxidación [6,12] .

El material más común empleado como ánodo es un cermet Ni/YSZ que presenta una conductividad eléctrica entre  $10^2$ - $10^4$  S/cm a 1000°C [6] además de una aceptable conducción iónica y buena actividad catalítica. La fase metálica de Ni es la que proporciona la actividad catalítica necesaria y la conductividad electrónica para la oxidación del combustible que tiene lugar preferentemente en los puntos triples (TPBs) donde coinciden el electrolito, el electrodo y el gas.

### Cátodo

Estos materiales deben poseer una alta conductividad electrónica ( $\geq 100$  S/cm) así como una alta conductividad de los iones  $\text{O}^{2-}$ , buena compatibilidad química con el electrolito y el acero interconector, adecuada porosidad para la buena difusión del  $\text{O}_2$  hacia la interfase cátodo-electrolito, buena estabilidad en atmósfera oxidante y alta actividad catalítica [6,10,11].

Los materiales más empleados en este caso son conductores mixtos con estructura tipo perovskita. La Figura 1.4 muestra el desarrollo de materiales para cátodos desde 1995 hasta

2009. Uno de los materiales más empleados como cátodos en la actualidad es LSCF ( $\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ ) [13].

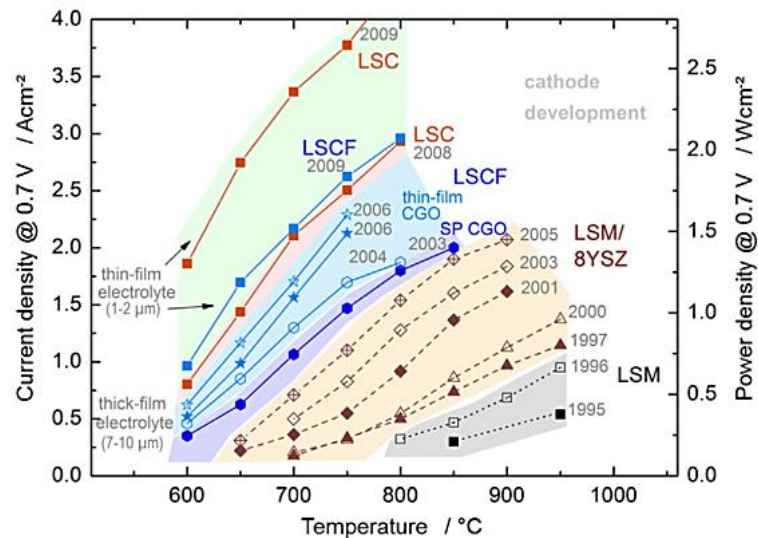


Figura 1.4 Desarrollo de materiales para cátodos en SOFC desde 1995 hasta 2009 [13]. Densidad de corriente en función de la temperatura de operación.

## Interconector

Este material es el que proporciona la conexión eléctrica entre las celdas, de tal manera que conecta el cátodo de una celda con el ánodo de la siguiente separando físicamente las atmósferas reductoras y oxidantes. Además, estos materiales deben poseer: una alta conductividad electrónica con una resistencia específica por área (ASR)  $> 0.1 \Omega \text{ cm}^2$ , una alta estabilidad estructural, micro-estructural y química a las temperaturas de operación en ambientes reductores y oxidantes, vida media  $> 40\,000 \text{ h}$ , buena estanqueidad para prevenir la combustión entre oxidante y combustible, químicamente inertes con los materiales con los que estén en contacto, resistentes a la oxidación, sulfatación y cementación de carbono, resistencia a la fluencia para evitar la fractura cuando se generan tensiones durante la operación ya que estos materiales soportan la carga de la pila. Y facilidad de conformado de piezas con geometrías complejas.

El material más empleado en este caso son los aceros, debido a su bajo coste y disponibilidad así como la facilidad de fabricación de piezas con geometrías complejas. Dentro de los aceros, los más comúnmente utilizados son los aceros inoxidables ferríticos basados en Fe-Cr, debido a que poseen un CTE  $11.0 - 12.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  similar al de otros materiales de la pila, además de tener alta ductilidad, facilidad de procesamiento y bajo coste. Sobre la superficie de estos

aceros se forma una capa de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  que previene la oxidación y presenta alta conductividad eléctrica. Aunque una desventaja de estos materiales es el envenenamiento del cátodo debido a la evaporación de Cr procedente del acero, aunque se pueden recubrir las superficies en contacto con el cátodo con óxidos más estables para minimizar este efecto.

## Sellos

Estos materiales deben aislar herméticamente la parte catódica y anódica y permitir el apilamiento de las unidades [14]. Los materiales más empleados son los materiales vitrocerámicos. Uno de los retos principales de estas pilas es el de desarrollar sellos con propiedades mecánicas adecuadas a los requerimientos de la pila, ya que la inherente fragilidad de los materiales vítreos puede originar grietas que produzcan fugas y con ello una disminución en la eficiencia de la pila. En el apartado 1.3 se abordarán en mayor profundidad las distintas aproximaciones para el sellado de las pilas, así como los sellos vitrocerámicos más estudiados en la literatura. Debido a la importancia de la resistencia mecánica para estos materiales, en el apartado 1.4 se ha realizado una revisión bibliográfica de las propiedades mecánicas de sellos vitrocerámicos.

### 1.2 Tipos de pilas SOFC

Existen dos tipos de clasificaciones de pilas: en función de la disposición de las celdas y en función de la temperatura a la que operen. A continuación se describen brevemente ambas clasificaciones.

#### Temperatura de operación

Dentro de esta clasificación se distinguen 3 tipos de pilas SOFC [4,15,16]:

- Alta temperatura (HT-SOFC)

Estas pilas operan entre 1000-900°C, por lo que, debido a su alta temperatura de operación, suelen emplear cromita de lantano dopada como interconector.

- Temperatura intermedia (IT-SOFC)

Estas pilas operan entre 900-700°C, gracias a la reducción de espesor del electrolito a ~ 10-15  $\mu\text{m}$  para que este mantenga una conductividad iónica adecuada a una temperatura menor. Esta disminución en la temperatura permite el uso de aceros inoxidable ferríticos con base de cromo como interconectores permitiendo una disminución en el coste de estos dispositivos.

- Baja temperatura (LT-SOFC)

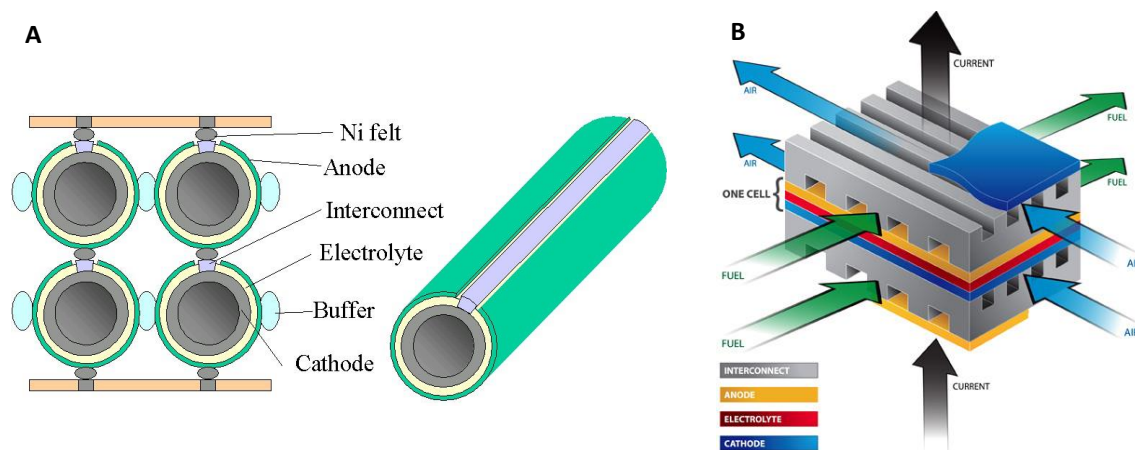
Estas pilas operan entre 500-700°C. La gran reducción de la temperatura se logra a través de tres aproximaciones distintas, la primera el empleo de cátodos con mayor actividad catalítica, la segunda a través de una mayor disminución del espesor del electrolito que la obtenida en las IT-SOFC (1-3  $\mu\text{m}$  [16]) y la tercera aproximación mediante el desarrollo de electrolitos con conductividades mayores que el YSZ a temperaturas menores.

**Configuración de las celdas**

Existen varios diseños en función de la disposición de las celdas, dentro de estos los dos más empleados son el diseño tubular y el plano.

- Diseño Tubular

La Figura 1.5 A muestra el diseño genérico de una pila SOFC de configuración tubular en la que se observa la disposición de los elementos de la celda, que se sitúan en capas finas alrededor de un electrodo poroso a través del cual pasa el gas. A pesar de la complejidad en la fabricación de estas celdas y la limitación de potencia de las mismas este diseño tiene ventajas como la baja cantidad de interconector y prácticamente la ausencia de sellos [9].



*Figura 1.5 Diferentes diseños de pilas SOFC, A) Tubular [17] y B) Plano [18].*

- Diseño plano

La Figura 1.5 B muestra un diseño genérico de una pila SOFC de configuración plana donde los componentes de la celda base en forma de láminas se apilan unos sobre otros: cátodo, electrolito y ánodo. Las celdas se aíslan entre ellas mediante el uso de acero interconector que

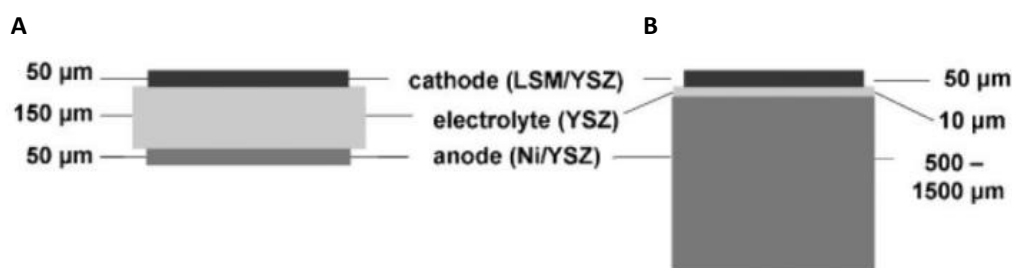
contienen canales por los que circulan los gases: aire y combustible. Por lo general estas celdas se fabrican mediante procesos baratos como el colaje en cinta.

Estos diseños tienen ventajas y desventajas que se resumen en la Tabla 1.3.

*Tabla 1.3 Comparación entre el diseño tubular y plano [19].*

	Plano	Tubular
Potencia por unidad de área	Alta	Baja
Potencia por unidad de volumen	Alta	Baja
Facilidad de fabricación	Fácil	Difícil
Coste de fabricación	Alta	Baja
Facilidad de sellado	Difícil	Fácil
Estabilidad a largo plazo	Justa	Excelente
Estabilidad al ciclado térmico	Justa	Buena

Dentro de las configuraciones planas destacan 2 tipos de celdas en función del elemento soporte la misma [20]. La Figura 1.6 A muestra la típica configuración para pilas SOFC de alta temperatura. Debido a la necesidad de reducir la temperatura se redujo el espesor del electrolito de 150  $\mu\text{m}$  a 10  $\mu\text{m}$ , pero para no comprometer la estabilidad mecánica de la celda se incrementó el espesor del ánodo entre 500 - 1500  $\mu\text{m}$  (Figura 1.6 B).



*Figura 1.6 Diseños planos en función de la capa que soporte la celda. A) Auto-soportada por el electrolito y B) Soportada por el ánodo [20].*

### 1.2.1 Pila SOFC de configuración plana: Diseño de Forschungszentrum Jülich (FZJ).

El diseño de pila empleado a lo largo de la tesis es el diseño plano desarrollado en el centro de investigación Forschungszentrum Jülich (Alemania) que se basa en celdas soportadas por ánodo. La Figura 1.7 muestra un esquema del diseño de la celda, la unidad de repetición y el apilamiento de las unidades para dar lugar a la pila final, en las cuales se puede observar que el sello se encuentra en contacto directo con el interconector y el electrolito [21] y a su vez está expuesto a los ambientes de cátodo (oxidante) y del ánodo (reductor).

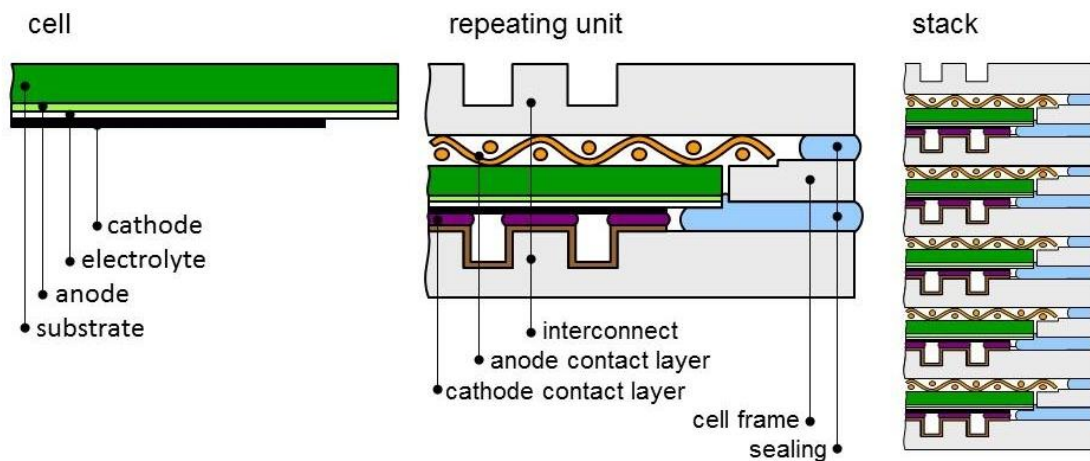


Figura 1.7 Esquema diseño pila de configuración plana Forschungszentrum Jülich: celda, unidad de repetición y unidades apiladas [21].

Existen numerosos diseños basado en la configuración plana mostrada en la Figura 1.7, entre ellas las más relevantes los diseños F y CS que se muestran Figura 1.8.

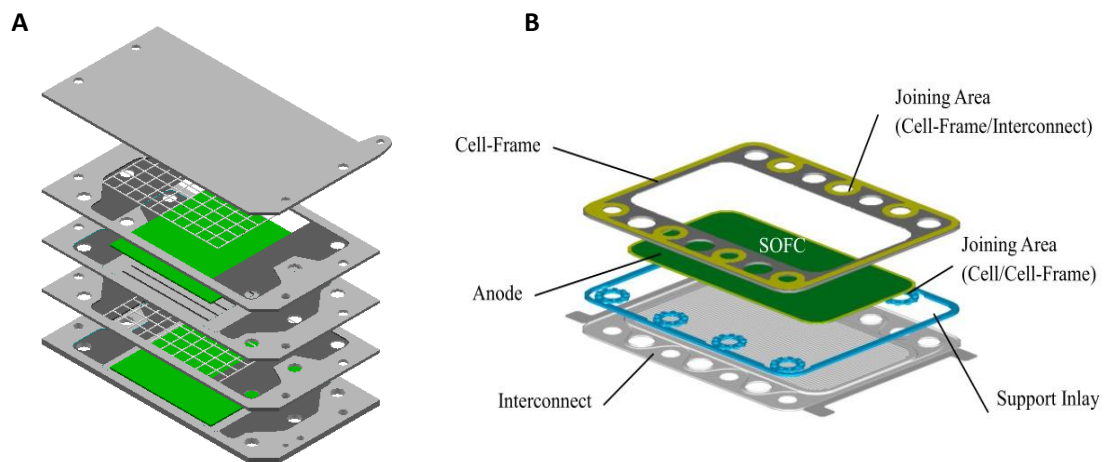


Figura 1.8 A) Diseño F [22] y B) Diseño CS [23].

### Proyecto MMLCR=SOFC

Esta tesis forma parte del proyecto Europeo del Séptimo Programa Marco titulado *Mass-manufactured low cost and robust SOFC stacks*. Como indica su título, este proyecto tiene como objetivo el desarrollo de pilas SOFC ligeras de configuración plana más robustas y de bajo coste.



El aumento de la robustez se basa en el desarrollo de un nuevo diseño basado en el diseño CS (Figura 1.8 B) que desacople las tensiones térmicas dentro de la pila y al mismo tiempo permita un contacto y sellado óptimos. El diseño desarrollado proporciona una compensación de las tensiones termo-mecánicas entre la celda y el marco de la celda y la unidad de repetición. De esta manera la capacidad de ciclado térmico se mejora y la degradación se reduce. Además, el diseño desarrollado debe ser adecuado para la fabricación y el montaje automatizado a gran escala con bajo coste. La disminución en el coste de la pila se consigue gracias al empleo de aceros de espesor muy fino (de  $\sim 0.3$  mm) con recubrimientos protectores optimizados que mejoren la vida media del dispositivo. Un punto importante en la mejora de la estabilidad mecánica de la pila es el desarrollo de materiales vítreos para el sellado con mayor resistencia, así como de un proceso de unión automatizado. El diseño desarrollado debe alcanzar los siguientes hitos:

- Capacidad de ciclado térmico  $> 500$  ciclos con una disminución  $< 10\%$  en la degradación del funcionamiento de la pila. Capacidad de ciclado  $> 1000$  ciclos antes del fin de la vida de la pila.
- Rápidos tiempos de arranque  $< 15$  min sin fallo.
- Estanqueidad  $\ll 1\%$  de pérdidas de combustible.
- Vida media  $> 30\,000$  h.
- Reducción del tiempo de producción de las unidades de repetición y las pilas finales.
- Reducción en el coste a  $600$  € por pila ( $< 1500$  €/kW).

Dentro del objetivo de desarrollar nuevos materiales vítreos para el sellado se encuentra el paquete de trabajo 3 en el que se desarrolla esta tesis que comprende a su vez los siguientes objetivos:

- Desarrollo de nuevas composiciones vítreas con mayor resistencia.
- Caracterización y cuantificación de las propiedades mejoradas.
- Desarrollo y adecuación de los procesos de aplicación del vidrio adecuados para la manufactura masiva.
- Desarrollo del sellado asistido por láser para los procesos automatizados de ensamblaje.

### 1.3 Materiales para el sellado de pilas SOFC

Existen en la literatura varios artículos que han realizado una revisión de los tipos de sellos existentes y de sus principales propiedades [14,15,24–28], así como de los principales requisitos de los materiales para el sellado de SOFC que se resumen a continuación [25,26,29–31]:

- Sellos herméticos, impermeables a los gases con los que opera la pila, normalmente  $H_2$  y aire. Ya que si se origina difusión de los gases a otros compartimentos de la pila se produce una disminución en la eficiencia energética de la misma. La fuga total del combustible durante la vida media de la pila debe ser menor del 1 %. A su vez, la estanqueidad inicial de estos materiales debe ser obtenida con una alta fiabilidad y reproducibilidad.
- Los coeficientes de expansión térmica (CTE) deben ser similares a los de los materiales a sellar para que se pueda mitigar el estrés que provocaría dicha diferencia. En las pilas de configuración plana el sello suele estar en contacto con el electrolito y el interconector. Teniendo en cuenta los materiales típicos empleados para este tipo de configuraciones, el CTE de los sellos se deberá encontrar dentro del rango  $9 - 12 \cdot 10^{-6} K^{-1}$  para que sea válido para esta aplicación. Además el CTE del vitrocerámico final debe también ser similar al de los materiales a sellar y permanecer sin grandes variaciones a la temperatura de operación ( $700-850^\circ C$ ) durante el tiempo de funcionamiento para favorecer la estabilidad mecánica de estas pilas.
- Debe presentar una buena adherencia con los materiales a sellar, por lo general, interconectores, electrolitos u otros materiales depositados como capas protectoras. Esta adherencia o unión debe ser estable a largo plazo simultáneamente bajo ambientes oxidantes y reductores húmedos a alta temperatura y además ser resistente al debilitamiento por hidrógeno.
- Químicamente el sello debe ser estable y poseer una alta inercia química, siendo la volatilización y difusión de sus componentes mínimas. El sello no debe tener tendencia a reducirse, oxidarse, hidratarse, a la formación de carbonatos y a la reacción con especies gaseosas como  $SO_x$  y  $H_2S$  a alta temperatura.
- Deben poseer una alta resistencia eléctrica a la temperatura de operación de la pila ( $700-850^\circ C$ ). Esta resistencia debe ser  $\geq 10^3 \Omega \cdot m$  ( $\sigma \leq 10^{-3} S \cdot m$ ) para el material en volumen, y mayor de  $500 \Omega \cdot cm$  entre las celdas y la pila en las condiciones de funcionamiento típicas de estas pilas ( $0.7 V$  en  $500-700 mA/cm^2$ ) para prevenir el cortocircuito de la pila y su consiguiente disminución en la eficiencia.

- Mecánicamente el sello debe soportar tensiones derivadas del funcionamiento de la pila a alta temperatura, siendo térmica y morfológicamente estables a la temperatura de operación de la pila.
- Alta disponibilidad de los materiales que compongan el sello además de un bajo coste de los mismos y de su procesamiento. El vitrocerámico debe además poseer alta homogeneidad en su composición y una alta reproducibilidad de sus propiedades.
- La vida media de estos materiales tiene que ser mayor de 10.000 h para aplicaciones móviles y 50.000 h para aplicaciones estacionarias sin una variación significativa de sus propiedades.

Las SOFC ligeras de configuración plana presentan requisitos mecánicos adicionales derivados de su estructura ligera, plana y modular, así como en función de su uso en aplicaciones móviles y portátiles. Los requisitos mecánicos específicos que deben poseer los sellos para estos dispositivos son:

- Soportar fuerzas externas estáticas y dinámicas durante el transporte y el funcionamiento de la pila.
- Alta estabilidad mecánica durante el rápido arranque de la pila, así como en el apagado de la misma. Puesto que se puede presentar choques térmicos debido a las rápidas rampas de calentamiento/enfriamiento.
- Debido a su estructura ligera deben presentar una excelente resistencia al ciclado térmico.
- Capacidad de auto-curado o “self-healing”, esta propiedad se origina a partir del flujo viscoso de la fase vítrea remanente a la temperatura de operación de la pila o a temperaturas ligeramente superiores, siendo este flujo capaz de rellenar las grietas que se hayan podido producir durante el funcionamiento de la pila y debidas generalmente a tensiones mecánicas.

Como consecuencia de los requerimientos concretos descritos anteriormente, los sellos desarrollados para esta aplicación deben poseer una **alta resistencia mecánica tanto a temperatura ambiente como a alta temperatura.**

Existen principalmente tres aproximaciones [6,14] para el sellado de estos materiales, que se detallan a continuación.

### 1.3.1 Sellos de compresión

En esta aproximación el material se coloca entre las dos superficies a sellar y se aplica una carga externa que lo comprime hasta rellenar todos los huecos y obtener una unión estanca, de tal manera que se necesita una presión externa constante para mantener la estanqueidad de la unión. Debido a ello, los materiales para esta aplicación deben deformarse al aplicar una presión. Al no haber un enlace químico entre las superficies a sellar, en este caso el ajuste de los valores del CTE no es tan determinante [6].

#### 1.3.1.1 Metálicos

Los materiales metálicos, debido a su alta ductilidad, son adecuados para este tipo de aplicación aunque su tendencia a la formación de capas de óxido en su superficie en condiciones oxidantes a alta temperatura restringe los posibles candidatos a metales nobles como platino, oro y plata, quedando los dos primeros descartados debido a su alto coste. Aunque la plata presenta algunos problemas como su baja deformabilidad (debido a que contiene un 7.5 % en peso de Cu [32]) y la disolución de  $O_2$  y  $H_2$  en su estructura pudiéndose formar agua que produzca el fallo del material [33]. Este material también puede desarrollar porosidad en atmosfera dual ( $H_2$ -3%  $H_2O$ ) en presencia de alta presión de vapor [32].

También se ha empleado para esta aplicación superaleaciones que presentan buena resistencia a la oxidación y adecuada deformabilidad, pudiéndose mejorar esta última mediante recubrimientos con un material más dúctil como Cu o Ag. Estas aleaciones también se pueden combinar con sellos rígidos [34].

#### 1.3.1.2 Basados en micas.

Las micas son minerales pertenecientes al grupo de los filosilicatos y poseen alta resistividad y constante dieléctrica, la disposición de los tetraedros de sílice en estos materiales les permite acomodar grandes tensiones térmicas [6,35,36]. Los sellos de mica más empleados están basados en moscovita ( $KAl_2(AlSi_3O_{10})(F, OH)_2$ ) [37] y flogopita ( $KMg_3(AlSi_3O_{10})(OH)_2$ ) [38]. Los sellos compuestos sólo por micas [36] (Figura 1.9 A) presentan baja estanqueidad, por ello este material se puede combinar con Ag [39] o vidrio [40] (Figura 1.9 B) para mejorar esta propiedad formándose un sello híbrido. Los sellos híbridos de moscovita entre dos láminas de Ag presentaron mejor estabilidad frente al ciclado térmico, pero altas fugas que el mismo sello híbrido con vidrio en vez de plata a 800°C [38,40]. La estanqueidad de estos sellos híbridos se puede mejorar mediante la infiltración de fases (Figura 1.9 D) como el  $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$  o el

$H_3BO_3$  [41] que mejora la unión entre las partículas de mica adyacentes. La mica también puede ser empleada en sellos de metal corrugado en forma de polvo para mejorar la hermeticidad del mismo (Figura 1.9 C) [42].

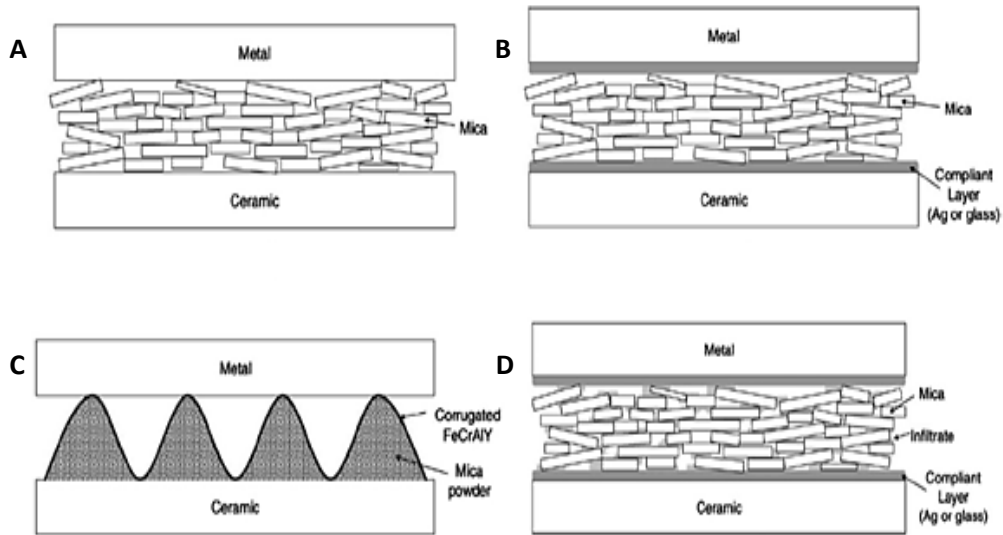


Figura 1.9 Distintas configuraciones de sellos a compresión basados en mica [6] [8]. A) Sello de mica, B) Sello híbrido de mica, C) Sello de metal corrugado/mica y D) Sello híbrido de mica infiltrado.

### 1.3.2 Sellos flexibles

Estos sellos pueden sufrir deformación plástica a las temperaturas de funcionamiento de la pila. De esta manera, las tensiones debidas a desajustes del CTE se mitigan y los requisitos de ajuste del CTE entre los componentes de la pila se reducen. Aunque también presentan problemas de conductividad eléctrica y estabilidad en atmosfera dual [26,43].

#### 1.3.2.1 Aleaciones de soldadura

A pesar de que los materiales metálicos poseen menor rigidez que los cerámicos, los metales pueden soportar las tensiones producidas por desajustes en el CTE debido a su capacidad de deformación plástica. Esta soldadura se basa en el empleo de materiales con menor punto de fusión que los materiales a sellar. Al igual que en los sellos metálicos a compresión, los metales de soldadura deben poseer alta resistencia a la oxidación por lo que de nuevo los metales nobles son los candidatos más apropiados [24]. Dentro de estos metales la plata es el candidato más empleado debido a su menor coste, aunque presenta alta conductividad eléctrica y baja estabilidad en atmosfera dual, reductora y oxidante. Para mejorar el mojado de

la plata sobre los sustratos cerámicos se suele añadir CuO (10 - 20 % mol) [44,45] que se solubiliza parcialmente en el metal.

### 1.3.2.2 Sellos de auto-curación

La reducción de la temperatura permite el uso de sello “húmedos” que se encuentran en un estado fluido dentro de una matriz porosa [43]. En este punto también se pueden emplear vidrio con  $T_g$  justo por debajo de la temperatura de operación de la pila, inhibiéndose la cristalización del vidrio de tal manera que se si se producen grietas derivadas de las tensiones puedan ser reparadas por el flujo viscoso del vidrio. Sin embargo la reactividad química de este tipo de sellos será alta.

### 1.3.3 Sellos rígidos

En el caso de este tipo de sellos si hay enlace químico entre el sello y la superficie a sellar, por lo que el ajuste del CTE es más importante en estos sellos, ya que si la diferencia de CTE es muy grande se pueden introducir tensiones térmicas durante los calentamientos y enfriamientos de la pila. Las ventajas principales de estos sellos frente a los de compresión son una mayor simplicidad del proceso de sellado y un menor coste. Otra atractiva ventaja en el caso de vidrios y vitrocerámicos es su capacidad de auto-curado [6,24].

#### 1.3.3.1 Vidrios y Vitrocerámicos

Los materiales vítreos y vitrocerámicos son lo que se han empleado en mayor medida para el sellado de SOFC, ya que presentan algunas ventajas respecto a otro tipo de sellos, entre ellas [6]:

- ✓ La posibilidad de adaptar las propiedades térmicas del sello (CTE,  $T_g$ ) mediante cambios composicionales.
- ✓ El comportamiento viscoso de estos materiales favorece el mojado y con ello la estanqueidad.
- ✓ Son fáciles de fabricar.
- ✓ Empleo de técnicas de bajo coste para la aplicación del sello, empleándose técnicas como colaje en cinta o “tape casting”, serigrafía o “screen printing”, dispensadores de pastas o pulverización por plasma.

- ✓ El aumento de la rigidez del sello se puede controlar mediante la cristalización de vitrocerámico durante la operación de la pila. Este aumento también restringe el flujo viscoso.
- ✓ Capacidad de auto-curado de grietas.

Sin embargo, estos materiales también presentan desventajas como:

- ✖ Su inherente fragilidad. Aunque existen varias aproximaciones para mejorar las propiedades mecánicas de estos materiales, tales como la adicción de fibras o partículas de refuerzo de zirconia [46] o la precipitación de fases cristalinas con buenas propiedades mecánicas.
- ✖ Tendencia a reaccionar con el material interconector.
- ✖ Baja estabilidad térmica a alta temperatura, pudiendo mejorar dicha estabilidad con la precipitación de fases cristalinas.
- ✖ Posibilidad de variación de las propiedades térmicas durante el tiempo de operación de la pila debido a la cristalización del vidrio [47].
- ✖ Algunos de los componentes de los vidrios tales como  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  y algunos metales alcalinos pueden formar compuestos volátiles a alta temperatura.

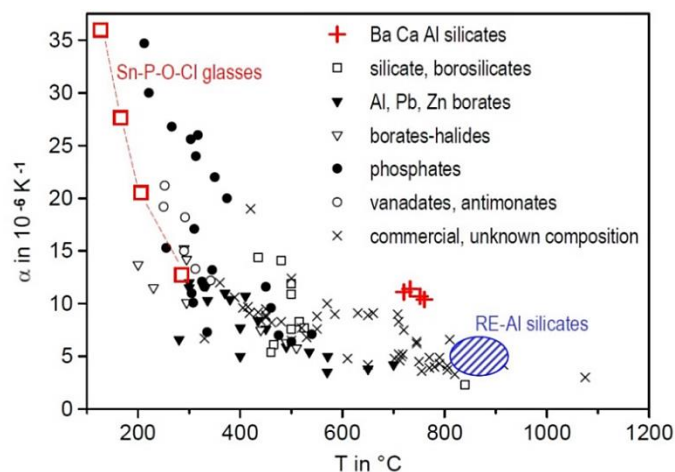
Como se ha comentado anteriormente, la posibilidad de ajustar las propiedades térmicas de los vidrios en función de su composición es una de las propiedades más ventajosas, ya que existe un amplio rango de composiciones que se pueden investigar. De esta manera, varios artículos recogen la influencia de diversos óxidos sobre las propiedades finales del vidrio [25,26,48,49]. Estas relaciones han sido resumidas de la Tabla 1.4.

Generalmente, los vidrios poseen una resistencia baja que aumenta cuando se produce la precipitación de fases cristalinas a temperatura superiores a  $T_g$  dando lugar a la formación de materiales vitrocerámicos [6]. Por lo general la nucleación se produce durante el sellado de la pila y el crecimiento cristalino tiene lugar durante la operación de la pila. En función de las fases cristalinas presentes, que dependen de la composición del sistema vítreo de partida, así como de su proporción, las propiedades del vitrocerámico pueden sufrir una gran variación (viscosidad, CTE, etc.).

Tabla 1.4 Influencia de los óxidos en las propiedades del vidrio [25,26,48,49].

Óxido	Propiedades que varían
$B_2O_3$	Reduce $T_g$ , $T_d$ y viscosidad Mejora la mojabilidad y adhesión Disminuye la tensión superficial y la estabilidad del vidrio
$Al_2O_3$	Dificulta la desvitrificación Modifica la viscosidad del vidrio
$BaO$ , $CaO$ ,	Reduce $T_g$ , $T_d$ , y aumenta CTE en el vitrocerámico
$SrO$	Reduce $T_g$ , $T_d$ , y aumenta CTE Estimula la cristalización
$MgO$	Reduce $T_g$ , $T_d$ , y aumenta CTE en el vitrocerámico Mejora la adherencia
$La_2O_3$ , $Nd_2O_3$ , $Y_2O_3$	Modifican viscosidad del vidrio Aumentan el CTE
$ZnO$ , $PbO$	Mejoran la fluidez del vidrio Agentes reductores
$NiO$ , $CuO$ , $CoO$ , $MnO$	Mejoran la adherencia de vidrio
$Cr_2O_3$ , $V_2O_5$ ,	Inducen a la desvitrificación Reduce tensión superficial
$TiO_2$ , $ZrO_2$	Inducen a la desvitrificación
$Sb_2O_5$	Agente oxidante

Existen dos criterios importantes para la selección de composiciones vítreas para el sellado de SOFC: la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), que proporciona una idea del carácter refractario del vidrio y por lo tanto de su viscosidad y fluencia; y el CTE, ya que este debe ser similar al de los componentes a sellar [24] como se ha comentado anteriormente. Los vidrios más adecuados para el sellado de SOF son aquellos que presenten  $T_g$  entre 600 - 800°C y CTE entre  $9 - 12 \cdot 10^{-6} K^{-1}$  [24,25]. La Figura 1.10 muestra el CTE y  $T_g$  de distintos materiales vítreos. De acuerdo a estos resultados, los vidrios más apropiados para el sellado son los silicatos de Ba-Ca-Al.

Figura 1.10 Variación del CTE y  $T_g$  de distintos materiales [50,51].



Los sellos vítreos basados en óxidos de  $P_2O_5$  y  $B_2O_3$  como formadores de red vítrea no muestran las propiedades adecuadas para el sellado, debido a que presentan volatilización a temperaturas por encima de  $500^\circ\text{C}$ , baja estabilidad química, CTE demasiado elevados y valores  $T_g$  y  $T_d$  demasiado bajos para su aplicación en el sellado de pilas SOFC [6,28]. En general, los vidrios que contienen metales alcalinos como Li, Na o K tampoco son adecuados para el sellado de SOFC debido a la migración de los iones alcalinos bajo campos eléctricos, causando una rápida degradación del vidrio durante la operación de la pila [6]. Además, la presencia de Na o K aumenta la degradación de los aceros interconectores con cromo debido a la formación de compuesto volátiles como  $Na_2CrO_4$  and  $K_2CrO_4$  [14] y provocando el envenenamiento del cátodo [24].

En general, los materiales vitrocerámicos para sellos se basan en vidrios alcalinotérreos de silicatos invertidos [14], estos vidrios poseen una red no continua de  $SiO_2$ ,  $B_2O_3$  y  $P_2O_5$ , que son los óxidos formadores de red tradicionales, y por lo tanto poseen una alta concentración de óxidos modificadores en comparación con vidrios sodo-cálcicos [6].

Los sistemas que se han estudiado en mayor profundidad en la literatura son: los boroaluminosilicatos, los aluminosilicatos y los silicatos con óxidos alcalinotérreos. A pesar de que la adición de  $B_2O_3$  disminuye la viscosidad del vidrio mejorando notablemente la mojabilidad y adhesión sobre los sustratos, el contenido de este óxido debe ser minimizado a contenidos  $\leq 10\%$  molar [14]. Debido a que es menos estable que otros óxidos alcalinotérreos y tiene mayor tendencia a volatilizarse a la temperatura de operación de la pila como consecuencia de su menor punto de fusión y alta presión de vapor [25]. Además este compuesto puede formar compuestos volátiles en atmósfera reductora que produzcan la degradación del sello [30,52,53]. Los vidrios y vitrocerámicos que contienen BaO y SrO pueden reaccionar con el Cr del acero dando lugar a la formación de  $BaCrO_4$  y  $SrCrO_4$ , respectivamente. Estos productos de corrosión poseen un alto CTE y pueden conducir a la separación física del sello [15,54–56], aunque la adición de óxidos modificadores puede reducir la cinética de formación de estos productos. Otro producto no deseado al que pueden dar lugar los óxidos alcalinotérreos BaO y SrO en sistemas con alúmina son las fases monocelsianas ( $RAI_2Si_2O_8$ , R= Ba, Sr) que tienen un bajo CTE [14,28].

En la literatura existen 4 sellos vitrocerámicos que han sido caracterizados ampliamente (térmica, eléctrica, mecánica, estabilidad de interfases, etc.) y empleados en pilas SOFC reales. Los vitrocerámicos B y H desarrollados en Forschungszentrum Jülich (Alemania) [57,58] y basados ambos en el sistema BaO-CaO-SiO<sub>2</sub> (el primero con adiciones de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y el segundo con adiciones de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ZnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). El vitrocerámico G-18 desarrollado por el Pacific Northwest National Laboratory (EEUU) [54,59,60] basado en el sistema BaO-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (BCASB). Y el vitrocerámico CG-9 basado en el sistema BaO-CaO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> desarrollado por el Institute of Nuclear Energy Research (Taiwan) [61]. Las propiedades térmicas principales de estos cuatro vidrios se resumen en la Tabla 1.5.

*Tabla 1.5 Propiedades térmicas de sellos vítreos para SOFC.*

Sello	Sistema	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>d</sub> (°C)	CTE (10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> )	
				Vidrio	Vitrocerámico
H [62]	BaO-CaO-V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>	640	730	~ 8	~ 9
B [62]	BaO-CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>	700	760	~ 9.5	~ 12
G-18 [63][64]	BaO-CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> - B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (BCASB)	619	682	13	11.1
CG-9 [65]	BaO-CaO-La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub> - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>	668	745	~ 11	~ 11

En los últimos años se han realizado diversos estudios para mejorar las propiedades mecánicas de los materiales vitrocerámicos, por ejemplo sobre el vidrio H se ha realizado adiciones de partículas (ZrO<sub>2</sub>, Ag) y fibras (ZrO<sub>2</sub>) de refuerzo [57,66,67]. Otra aproximación para mejorar la resistencia de las uniones ha sido el empleo de sellos en multicapas [46].

Cada tipo de sello tiene sus ventajas y desventajas que se resumen en la Tabla 1.6.

Tabla 1.6 Ventajas y desventajas de cada tipo de sello [24,26,43].

Tipo de sellos		Ventajas	Desventajas
A compresión	Juntas metálicas	Relajación de la tensión plástica	CTE no adecuado Fuga permanente Fluencia bajo cargas altas
	Basados en Mica	Elástico	Alta tasa de fuga Carga permanente
	Basados en Mica/metal	Elástico Relajación de la tensión plástica	Conductividad eléctrica Carga permanente Procesamiento Complejo
Flexibles	Soldadura de metales	Estancos Relajación de la tensión plástica Fácil procesado	Conductividad eléctrica Reactividad química Procesamiento Complejo
	Vidrios	Aislantes eléctricos Estancos Relajación de la tensión plástica	Reactividad química Estabilidad frente a la evaporación
	Húmedos	Estancos Auto-curado o self-healing	Reactividad química Estabilidad frente a la evaporación
Rígidos	Vidrios y vitrocerámicos	Aislantes eléctricos Estancos Fácil procesado	Reactividad química Comportamiento de fractura frágil Control de las fases
	Composites	CTE ajustable	Estabilidad de la fase de refuerzo Control del flujo viscoso Comportamiento de fractura frágil

### 1.3.4 Nuevas aproximaciones para el procesamiento de los sellos

En general, el procesado para la implementación del sello se realiza a partir de polvo de vidrio mezclado con un aglutinante que se aplica sobre las partes a sellar con la ayuda de robot dispensadores, el colaje en cinta o la serigrafía o “screen printing” [25]. Después, la pila entera se introduce en un horno eléctrico y se sella a temperaturas entre 800-1000°C durante varias horas [26,68].

Una alternativa al proceso de sellado convencional que puede ahorrar costes de producción y reducciones en el tiempo de sellado es la soldadura laser. Esta técnica ofrece ventajas como la aplicación de una energía precisa y localizada (sin la necesidad de calentar toda la pila) debido a la alta densidad de potencia del láser. Otra ventaja es la mejora del mojado del vidrio durante la unión debido a las mayores temperaturas empleadas (que permite la obtención de una mejor adhesión). Pero también hay algunas desventajas como la aparición de burbujas y grietas debido a las tensiones térmicas por el rápido enfriamiento después del sellado y la falta

de un mecanismo para reducir estas tensiones [69]. La reparación de pilas con fugas es otra de las interesantes aplicaciones de esta tecnología.

La tecnología láser ha sido ampliamente utilizada para la mejora de la unión de diferentes materiales [70–73]. Dos publicaciones recientes describen este nuevo enfoque para el sellado de pilas SOFC [69,74]. En la primera, los autores han empleado 3 tipos de láser (Nd: YAG, CO<sub>2</sub> y láser de diodo), llegando a la conclusión de que el mejor láser para la fusión de vidrio es el láser de CO<sub>2</sub>, pero los mejores resultados de unión se obtuvieron usando Nd: YAG [69]. En el segundo estudio se exploró el concepto de reparación de pila con fugas, siendo posible la reparación de las grietas que dan lugar a las fugas teniendo en cuenta que el proceso de reparación está influenciado por las fuerzas de capilaridad de la fase vítrea residual del sello [74].

### 1.3.5 Sistema BaO-MgO-SiO<sub>2</sub>

Las composiciones vítreas se desarrollarán a partir del sistema BaO-MgO-SiO<sub>2</sub> mostrado en la Figura 1.11, cuyas regiones de formación de vidrio fueron definidas en una tesis doctoral previa [8], desplazándose hacia abajo el límite inferior de la misma que fue determinado por Imaoka y Yamazaki en 1968 [75], permitiendo de esta manera el estudio de nuevas composiciones para el sellado de SOFC.

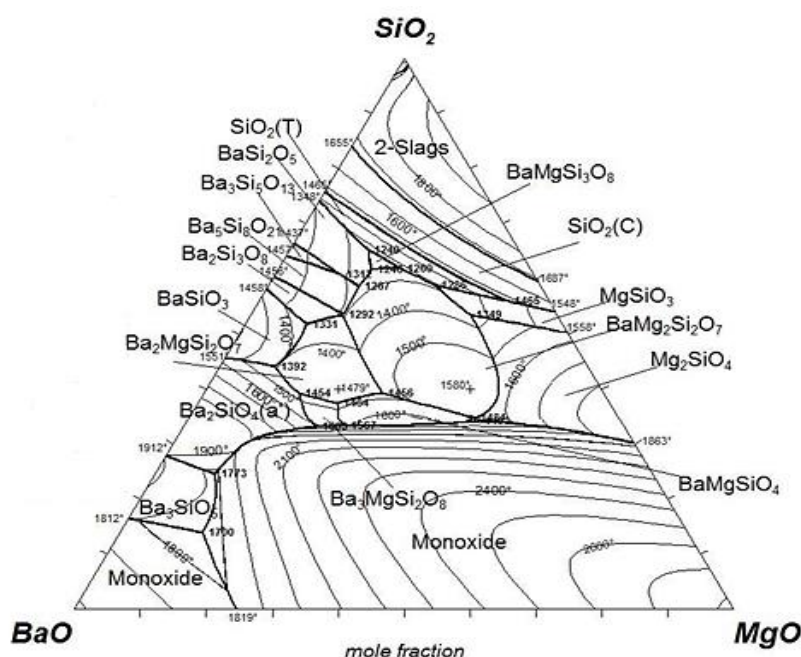


Figura 1.11 Sistema ternario BaO-MgO-SiO<sub>2</sub>.

Dentro de este sistema las líneas composicionales con relación molar BaO/MgO de 4 y 1.5 fueron las que presentaron mejores propiedades dilatométricas con CTE entre  $12$  y  $9.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  y entre  $10.5$  y  $7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , respectivamente, con contenidos en sílice entre el 45-65 %. Tras un estudio de sinterización-cristalización de los vidrios anteriores se dentro de estas dos líneas composicionales, se seleccionó la composición Mg1.5-55 ( $55 \text{ SiO}_2 \cdot 27 \text{ BaO} \cdot 18 \text{ MgO}$  (% molar)) que presento un CTE de  $\sim 9.6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , un  $T_g$  de  $\sim 710^\circ\text{C}$  y un  $T_d$  de  $\sim 750^\circ\text{C}$ . Los vitrocerámicos de este vidrio presentaron un CTE de  $12.4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  tras 1000 h a  $850^\circ\text{C}$  [8].

#### 1.4 Estado del arte de las propiedades mecánicas de sellos vitrocerámicos

En los últimos años el desarrollo de pilas SOFC ligeras ha experimentado un gran aumento, aunque la implantación a gran escala de estos dispositivos y la disminución del coste de las unidades pasa por aumentar su fiabilidad y robustez. Un incremento de la robustez de los materiales que componen la pila repercutirá directamente en una mayor fiabilidad de la misma así como un diseño de la pila con baja tensión térmica. Por todo esto, el desarrollo de materiales con propiedades mecánicas adecuadas a los requisitos mecánicos que demandan las pilas SOFC es un factor clave en el futuro de estos dispositivos. En este marco, el desarrollo de sellos vitro-cerámicos robustos que aíslen la parte catódica y anódica de la pila y las unidades de repetición es de especial importancia para la mejora de la resistencia mecánica de las pilas SOFC. Blum y col [76] han demostrado que el sello está sometido a altas tensiones locales producidas por gradientes de temperatura, estas tensiones pueden originar grietas que produzcan la pérdida de estanqueidad (Figura 1.12). Las simulaciones de elementos finitos (FEM) manifestaron una tensión máxima de tracción de 43 MPa [76]. En este aspecto, se han desarrollado diversos trabajos en los últimos años centrados en la investigación de las propiedades mecánicas de los sellos vitrocerámicos tanto a temperatura ambiente como a temperaturas similares a las de operación de la pila.

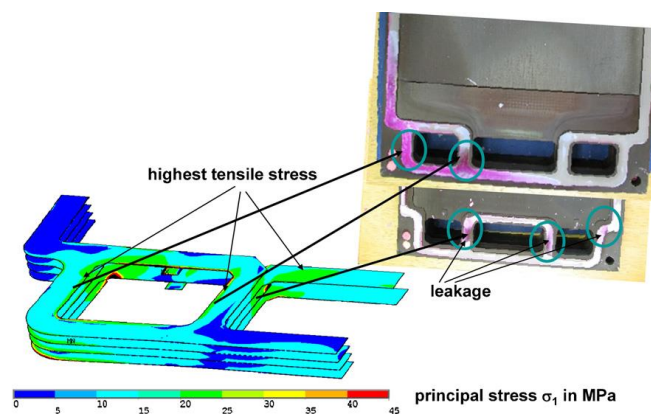


Figura 1.12 Simulaciones FEM que muestran la distribución de tensiones que soporta el sello [76].

A lo largo de este apartado se ha realizado una primera aproximación a las propiedades mecánicas de los sellos vitrocerámicos mediante una investigación bibliográfica de la literatura existente sobre estos materiales. Entre las propiedades mecánicas recogidas de encuentran: la dureza, el módulo de Young, la tenacidad a la fractura, la resistencia a la fractura a temperatura ambiente y alta temperatura y la fluencia a compresión a alta temperatura. Por último, también se han recogido los resultados de resistencia de las uniones sello-acero-sello presentes en la literatura debido a la importancia de las mismas ya que representan la configuración real del sello en la pila.

#### 1.4.1 Propiedades mecánicas de los vitrocerámicos

La Tabla 1.7 recoge la dureza de vidrios y vitrocerámicos encontrada en la bibliografía, así como el sistema vítreo en el que están basados y el método de medida empleado para la determinación de esta propiedad.

*Tabla 1.7 Revisión bibliográfica de dureza (H) a temperatura ambiente de sellos vitrocerámicos para SOFC.*

Sello	Sistema vítreo	Muestra -Tratamiento térmico			Ensayo	H (GPa)	Ref
G-18	BaO-CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> (BCAS)	Vidrio			Micro-indentación	3.6	[77]
G-18+ BNNT		Vidrio + Nanotubos de BN				3.2	
G-18		850°C/1h	750°C/5h		Nano-indentación	4.07	[78]
			750°C/50h			3.90	
			750°C/100h			3.21	
G-18		800°C	1 h		Micro-indentación	4.80	[79]
			10 h			4.68	
			30 h			4.71	
			50 h			4.81	
G-18 + 3YSZ		Partículas 3YSZ-800°C	10 % vol	1 h		5.33	
				10 h		4.86	
				30 h		5.05	
				50 h		4.86	
			15 % vol	1 h		5.66	
				10 h		5.33	
				30 h		5.10	
	50 h			5.12			
	20% vol		1 h	6.16			
			10 h	5.44			
			30 h	5.12			
			50 h	5.02			

BCABS	BaO-CaO- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>	Vidrio		Micro- indentación	5.68	[80]	
BCABST	BaO-CaO- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> - B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>				5.60		
BCABSP	BaO-CaO- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> --P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> - B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>				5.39		
BCABSZr	BaO-CaO- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> --ZrO <sub>2</sub> - B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>				5.74		
SZS-1	SrO-ZnO-SiO <sub>2</sub>	925°C/2 h		Micro- indentación	6.26	[81]	
SZS-4	SrO-ZnO-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - SiO <sub>2</sub>	850°C/2 h			7.13		
SZS-6	SrO-ZnO B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - SiO <sub>2</sub>	850°C/2 h			7.17		
SZS-7	SrO-ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - SiO <sub>2</sub>	900°C/2 h			6.26		
L-0	SrO-CaO- ZnO-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>	800°C/2h		Micro- indentación	4.9	[82]	
		900°C/2h			2.6		
L-2	SrO-CaO- La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZnO- B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> -	800°C/2h			4.7		
		900°C/2h			4.9		
L-4		800°C/2h			5.5		
		900°C/2h			5.6		
L-6		800°C/2h			4.3		
		900°C/2h			4.6		
GL	SrO-CaO-La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>	850°C/30h		Indentación	6.47	[83]	
GY	SrO-CaO-Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>				6.09		
H	BaO-CaO-V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> - ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>	850°C/10h		Micro- indentación	5.6	[58]	
		850°C/10h + 800°C/500h			5.5		
HYSZ		Partículas YSZ 20% peso	850°C/10h		5.5		
			850°C/10h + 800°C/500h		5.1		
HZBYF		Fibras YSZ 13% peso	850°C/10h		6.21		
			850°C/10h + 800°C/500h		6.5		
HAg		Partículas Ag 20% peso	850°C/10h		4.2		
			850°C/10h + 800°C/500h		3.4		
B		BaO-CaO- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>	950°C/10h		7.2		
			800°C/100h		7.1		
			800°C/500h		7.5		
			800°C/1000h		7.7		

Los resultados de dureza encontrados en la bibliografía para los vidrios de partida se encuentra entre 3.6-5.74 GPa, este último valor es cercano a la dureza del vidrio de sílice (6 GPa [84]). Los vitrocerámicos que presentan mayor dureza son los basados en el sistema BaO-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (B) que poseen valores entre 7.1-7.7 GPa sin la adicción de fibras o partículas de refuerzo.

La Tabla 1.8 recoge el módulo de Young de vidrios y vitrocerámicos encontrado en la bibliografía, así como el sistema vítreo en el que están basados y el método de medida empleado para la determinación de esta propiedad.

*Tabla 1.8 Revisión bibliográfica de módulo de Young (E) a temperatura ambiente de sellos vitrocerámicos para SOFC.*

Sello	Sistema vítreo	Muestra -Tratamiento térmico		Ensayo	E (GPa)	Ref
G-18	BaO-CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> (BCAS)	Vidrio		Técnica de excitación por impulso	72	[77]
G-18+ BNNT		Vidrio + Nanotubos de BN			64	
G-18		850°C/1h	750°C/5h	Nano-indentación	70	[78]
			750°C/50h		67	
			750°C/100h		68	
	750°C/5h		Técnica de excitación por Impulso	78	[63]	
750°C/1000h	61					
GL	SrO-CaO-La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	850°C/30h		Indentación	91	[83]
GY	SrO-CaO-Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	850°C/30h			89	
			850°C/30h + 800°C/100h		89	[85]
H	BaO-CaO-V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>	850°C/10h		Micro-indentación	72	[58]
HYSZ		850°C/10h + 800°C/500h			80	
		Partículas YSZ 20% peso	850°C/10h		73	
Fibras YSZ 13% peso			850°C/10h + 800°C/500h		79	
		HBYF	850°C/10h		74	
850°C/10h + 800°C/500h			86			
		HAg	850°C/10h		75	
850°C/10h + 800°C/500h			74			
		B	950°C/10h		77	
800°C/100h			73			
800°C/500h			77			
800°C/1000h			80			



GC-9	BaO-CaO- La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub> - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - SiO <sub>2</sub>	Vidrio	Flexión 4P	66	[86]
		Vidrio + 900°C/3h		68	
		850°C/4h + 750°C/4h	Flexión biaxial entre anillos	18	[61]
		850°C/4h + 750°C/100h		19	

El valor del módulo de Young puede variar en función del método empleado para su determinación, por este motivo no se han comparado los valores obtenidos mediante flexión biaxial que se encuentran muy por debajo del resto de valores encontrados en la literatura. Los módulos de Young de los vitrocerámicos presentados en la Tabla 1.8 se encuentran entre 61-91 GPa, el mayor valor lo presenta el vitrocerámico GL basado en el sistema vítreo SrO-CaO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En general, la tendencia observada cuando se añaden fibras o partículas de refuerzo es un ligero aumento del módulo de Young.

La Tabla 1.9 recoge la tenacidad de fractura de vidrios y vitrocerámicos encontrada en la bibliografía, así como el sistema vítreo en el que están basados y el método de medida empleado para la determinación de esta propiedad.

*Tabla 1.9 Revisión bibliográfica de tenacidad de fractura ( $K_{Ic}$ ) a temperatura ambiente de sellos vitrocerámicos para SOFC.*

Sello	Sistema vítreo	Muestra -Tratamiento térmico			Ensayo	$K_{Ic}$ (MPa·m <sup>1/2</sup> )	Ref
G-18	BaO-CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> (BCAS)	Vidrio			SEVNB	0.51	[77]
G-18+ BNNT		Vidrio + Nanotubos de BN				0.61	
G-18		800°C	1 h		I-CL	0.21	[79]
			10 h			0.27	
			30 h			0.79	
			50 h			0.86	
G-18 + 3YSZ		Partículas 3YSZ-800°C	10 % vol	1 h		0.3	
				10 h		0.6	
				30 h		0.84	
				50 h		0.95	
			15 % vol	1 h		0.42	
				10 h		0.89	
				30 h		0.91	
				50 h		1.34	
			20% vol	1 h		0.49	
				10 h		0.47	
				30 h		2.08	
				50 h		0.84	

GL	SrO-CaO-La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	850°C/30h		I-CL	0.70	[83]	
GY	SrO-CaO-Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			I-COD	0.67		
				I-CL	0.64		
				I-COD	0.54		
H	BaO-CaO-V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>	850°C/10h		I-CL	0.99	[58]	
HYSZ		Partículas YSZ 20% peso	850°C/10h + 800°C/500h		1.12		
			850°C/10h		0.92		
HZBYF		Fibras YSZ 13% peso	850°C/10h + 800°C/500h		1.5		
			850°C/10h		0.82		
HAg		Partículas Ag 20% peso	850°C/10h + 800°C/500h		1.3		
			850°C/10h		1.1		
B		BaO-CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>	850°C/10h + 800°C/500h		1.55		
	950°C/10h		0.64				
	800°C/100h		0.61				
	800°C/500h		0.69				
		800°C/1000h	0.65				

SEVNB: Single edge V-notched beam

I-CL: Indentation crack length

I-COD: Indentation crack-opening displacements

En general, los materiales vítreos presentan un valor bajo de tenacidad a la fractura, por ejemplo los vidrios de silicatos presentan un valor en torno a  $0.7 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ . Esta propiedad suele aumentar en los vitrocerámicos debido a los cambios estructurales de estos materiales respecto al vidrio de partida [87], así como a medida que aumenta la fracción cristalina del vitrocerámico como se puede observar en la Tabla 1.9. Los valores de  $K_{Ic}$  superiores los presenta el vitrocerámico H basado en el sistema BaO-CaO-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> con un valor de  $0.99 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ . Al añadir partículas o fibras de refuerzo como es de esperar esta propiedad mejora considerablemente como ocurre en el caso del vitrocerámico GC-18 reforzado con partículas de YSZ y el vitrocerámico H reforzado con partículas de YSZ, Ag o fibras de YSZ.

La Tabla 1.10 recoge la resistencia a la fractura de vidrios y vitrocerámicos encontrada en la bibliografía, así como el sistema vítreo en el que están basados y el método de medida empleado para la determinación de esta propiedad. Entre paréntesis se muestra el módulo Weibull de la medida (m). La Tabla 1.11 recoge esta misma propiedad medida a alta temperatura encontrada en la bibliografía para sellos vitrocerámicos, así como el sistema

vítreo en el que están basados, el método de medida empleado para la determinación de esta propiedad y el módulo Weibull de la medida.

*Tabla 1.10 Revisión bibliográfica de resistencia a la fractura a temperatura ambiente de sellos vitrocerámicos para SOFC.*

Sello	Sistema vítreo	Muestra -Tratamiento térmico		Ensayo	$\sigma_f$ (MPa) (m)	Ref
G-18	BaO-CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> (BCAS)	Vidrio		Flexión 4-P	48 (8.1)	[77]
G-18+ BNNT		Vidrio + Nanotubos de BN			92 (6.5)	
G-18		850°C/1h	750°C/5h 750°C/1000h	Flexión 4-P	79 43	[63]
GY	SrO-CaO-Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	850°C/30h		Flexión 4-P	72 (8.5)	[85]
		850°C/30h + 800°C/100h			76 (5.7)	
HYSZ	BaO-CaO-V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>	Partículas YSZ 20% peso	850°C/10h	Flexión 4-P	55	[88]
B	BaO-CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>	950°C/10h			91	
GC-9	BaO-CaO-La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>	Vidrio		Flexión 4-P	63 (7.7)	[86]
		Vidrio + 900°C/3h			73 (4.5)	
		850°C/4h + 750°C/4h		Flexión biaxial entre anillos	42 (4)	[61]
		850°C/4h + 750°C/100h			41 (5.5)	
		850°C/4h + 750°C/1000h			49 (6.5)	[89]

(m): módulo de Weibull

*Tabla 1.11 Revisión bibliográfica de resistencia a la fractura a alta temperatura de sellos vitrocerámicos para SOFC.*

Sello	Sistema vítreo	Muestra -Tratamiento térmico		Ensayo	$\sigma_f$ (HT) (MPa)	m	Ref
G-18	BaO-CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> (BCAS)	850°C/1h	750°C/5h	Flexión 4-P	39 (800°C)	-	[63]
			750°C/ 1000h		31 (800°C)		
GY	SrO-CaO-Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> - B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	850°C/30h		Flexión 4-P	-	-	[85]
		850°C/30h + 800°C/100h			28 (800°C)	7.1	
HYSZ	BaO-CaO-V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - SiO <sub>2</sub>	Partículas YSZ 20% peso	850°C/10h	Flexión 4-P	10 (800°C)	-	[88]
B	BaO-CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>	950°C/10h			90 (800°C)		
GC-9	BaO-CaO-La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub> - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - SiO <sub>2</sub>	Vidrio		Flexión 4-P	4.5 (750°C)	-	[86]
		Vidrio + 900°C/3h			0.1 (750°C)	-	

GC-9	BaO-CaO- La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub> - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - SiO <sub>2</sub>	850°C/4h + 750°C/4h	Flexión biaxial entre anillos	19 (800°C)	5.8	[61]
		850°C/4h + 750°C/100h		34 (800°C)	6.0	
		850°C/4h + 750°C/1000h		38 (800°C)	5.3	[89]

*m: módulo de Weibull*

La resistencia a la fractura a temperatura ambiente de los materiales vitrocerámicos diseñados para aplicarse como sellos SOFC encontrada en la literatura se encuentra entre los 41 y 91 MPa, presentando el valor superior el vitrocerámico B basado en el sistema vítreo BaO-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. Los valores a alta temperatura, en general, disminuyen respecto a los valores a temperatura ambiente excepto para el vitrocerámico B que se mantiene aproximadamente constante debido a su alto grado de cristalización [88]. El módulo de Weibull obtenido a temperatura ambiente para estos materiales se encuentra entre 4-8.5, obteniéndose similares valores a alta temperatura. La evolución de módulo de Weibull con el envejecimiento térmico del vitrocerámico muestra una tendencia ascendente en el caso del vitrocerámico GC-9 [89].

La Tabla 1.12 recoge la fluencia en compresión o creep a alta temperatura de sellos vitrocerámicos encontrada en la bibliografía, así como el sistema vítreo en el que están basados, el factor de estrés (n) y la energía de activación del proceso.

*Tabla 1.12 Revisión bibliográfica de fluencia (creep) a alta temperatura de sellos vitrocerámicos para SOFC.*

Sello	Sistema vítreo	Muestra -Tratamiento térmico		n (Tª(°C))	E <sub>a</sub> (kJ/mol) (σ)	Ref
G-18 <sup>1</sup>	BaO-CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> - B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (BCAS)	850°C/ 1h	750°C/4h	1.51 (800)	-	[63] [85]
Ba-B-Si-Al-O <sup>3</sup>	BaO-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	650 °C / 1 h		1.01 (600)	442 (0.08)	[90]
				1.04 (610)	445 (0.17)	
				1.00 (620)	443 (0.25)	
				1.01 (630)	445 (0.51)	
GY <sup>4</sup>	SrO-CaO-Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	850°C/30h + 800°C/100h		1.35 (800)	-	[85]
H-YSZ <sup>1</sup>	BaO-CaO-V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>	Partículas YSZ 20% peso	850°C/ 10h	0.2 (600)	455 (1 MPa)	[91] [50]
				1.1 (650)	480 (2 MPa)	
				1.8 (700)	537 (3 MPa)	
			850°C/10h+ 800°C/500h	1.4 (700)	331 (15 MPa)	
				1.2 (750)	315 (30 MPa)	
				1.4 (800)	354 (45 MPa)	
				1.7 (850)	-	
B <sup>1</sup>	BaO-CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>	950°C/10h		0.6 (800)	258 (15 MPa)	
				1.7 (850)	208 (30 MPa)	
				0.9 (900)	291 (45 MPa)	

GC-9 <sup>2</sup>	BaO-CaO- La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub> - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - SiO <sub>2</sub>	850°C/4h + 750°C/4h	5.6 (800)	-	[89]
		850°C/4h + 750°C/100h	16.5 (800)		
		850°C/4h + 750°C/1000h	28.7 (800)		

<sup>1</sup> Compresión de cilindros<sup>2</sup> Flexión biaxial entre anillos<sup>3</sup> Nano-indentación<sup>4</sup> Flexión en 4-puntas

La fluencia a compresión de estos materiales presenta valores de factor de estrés (n) entre 0.2-1.8 para la mayoría de vitrocerámicos excepto para el GC-9 que presenta valores superiores de hasta 28.7. Los valores de energía de activación de la fluencia se encuentran entre los 208-537 KJ/mol. En general, los vidrios presentan un valor de n=1 que indica un mecanismo de fluencia viscosa. Debido a la precipitación de fases cristalinas en el vitrocerámico el mecanismo puede cambiar, presentándose valores de n > 1, pasando a un mecanismo de difusión o incluso un mecanismo de dislocación que suele presentar valores de n entre 3 y 10.

#### 1.4.2 Propiedades mecánicas de las uniones acero/sello vitrocerámico

La medida de esta propiedad es difícil ya que los resultados están altamente influenciados por la configuración de la medida y el tamaño de las muestras, pudiendo influir en la medida componentes de otras fuerzas que no son el objeto de la medida. A pesar de que hay varios trabajos en la literatura que miden esta propiedad, debido a este problema la comparación entre los resultados de cada sello resulta complicada.

La Tabla 1.13 recoge la resistencia de las uniones acero-sello vitrocerámico-acero en distintos ensayos mecánicos encontrada en la bibliografía, así como el sistema vítreo en el que están basados, el acero empleado en la unión y la temperatura del ensayo.

*Tabla 1.13 Revisión bibliográfica de resistencia de las uniones tanto a temperatura ambiente como a alta temperatura de sellos vitrocerámicos para SOFC.*

Sello	Sistema vítreo	Acero	Sellado	Ensayo	$\sigma_f$ (MPa)	T <sup>a</sup>	Ref
NAS	NaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - SiO <sub>2</sub> + 30% vol MgO	Crofer22 APU	-	Cizalla	0.92- 2.09	RT	[92]
		Sandvik	-		1.21- 2.36		
SACN	SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - CaO-Na <sub>2</sub> O	Crofer22 APU	30min /900°C	Tracción	6.0	RT	[93]
A	BaO-ZnO- CoO-SiO <sub>2</sub>	Nicrofer	865°C/40 min	Tracción	2.7	RT	[94]

YSO75	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SrO-CaO- B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>	Crofer22 APU	975°C /2h+ 800°C /4h	-	Tracción	6.3	RT	[95]	
				850°C/500h/ aire		0.5			
				850°C/250h/ H <sub>2</sub> húmedo		7.0			
H	BaO-CaO- V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -ZnO- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - SiO <sub>2</sub>	Crofer22 H	850°C /10h	-	Tracción	3.8	RT	[67]	
				13% peso YSZ Fibras		3.18			
				20% peso Ag partículas		5.2			
	BaO-CaO- V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -ZnO- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - SiO <sub>2</sub> + Partículas YSZ(20% peso) (nombre: H-P)	Crofer22H	850°C/10h		Flexión en 4-P	2.9	RT	[91] [50]	
			Crofer22 APU	850°C /10h		-	22		RT
		800°C/ 500h				30	400°C		
						30	700°C		
						~ 1	800°C		
						800°C/ 500h	47		RT
		41	800°C						
	47	RT							
	BaO-CaO- V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -ZnO- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - SiO <sub>2</sub> + Partículas Ag (20% peso)	Crofer22 APU	850°C /10h	-	Flexión en 4-P	55	RT		[96]
				800°C/ 500h		25	700°C		
						7	800°C		
						31	RT		
18						800°C			
Multicapas	Crofer22 H	850°C /10h	H 20% Ag-H YSZ 13% fibras	Tracción	3.3	RT	[46]		
			H 20% Ag-H YSZ 20% partículas		2.8				
			H YSZ 13% fibras- H 20% Ag- H YSZ 13% fibras		4.0				
			H YSZ 20% partículas- H 20% Ag- H YSZ 20% partículas		3.0				
B	BaO-CaO-SiO <sub>2</sub>	Crofer22 APU/YSZ	850°C/10h		Cizalla	~ 0.3	800°C	[97]	
			850°C/10h + 850°C/30h			~ 4			
	BaO-CaO- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>	Crofer22 APU	950°C/10h		Flexión en 4-P	25	RT	[91]	
			30	800°C		[50]			
G-18	BaO-CaO- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> - B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (BCASB)	Crofer22 APU	850°C/ 1h	750°C/4h	Tracción	18.0	RT	[63]	
						16.5	700°C		
						12.2	750°C		
						5.3	800°C		

G-18	BaO-CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (BCASB)	Crofer22 APU	850°C/1h	750°C/4h	Cizalla <sup>1</sup>	47.1	RT	[63]
						51.6	700°C	
						23.5	750°C	
						17.6	800°C	
GC-9	BaO-CaO-La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>	Crofer22 H	900°C/4h		Cizalla	4.9	RT	[98]
						4.4	800°C	
			900°C/4h	800°C/250h		3.9	800°C	
			900°C/4h	800°C/500h		3.9	800°C	
			900°C/4h	800°C/1000h		3.8	800°C	
			900°C/4h		Tracción	16.7	RT	[99]
						4.3	800°C	
			900°C/4h		Cizalla (medida en H <sub>2</sub> húmedo)	6.8	RT	
						4.2	800°C	
			900°C/4h	800°C/100h		8.2	RT	
			900°C/4h	800°C/1000h		2.3	800°C	
						8.4	RT	
					3.4	800°C		
			900°C/4h		Tracción (medida en H <sub>2</sub> húmedo)	31.3	RT	
						11.9	800°C	
			900°C/4h	800°C/100h		46.6	RT	
			900°C/4h	800°C/1000h		3.2	800°C	
						46	RT	
						5.8	800°C	
V1649	SrO-La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Crofer22 APU	880°C/4h + 800°C/10h		Tracción	18.17	RT	[100]

<sup>1</sup> Ensayos de torsión

Para comparar los resultados de resistencia de las uniones hay que separar los resultados en función del tipo de ensayo y fuerzas implicadas en el mismo. De esta manera, los ensayos de tracción arrojan valores en torno a 0.5-18.2 MPa cuando se mide a temperatura ambiente en aire, el mayor valor lo presenta el vitrocerámico V1649 basado en el sistema vítreo SrO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> desarrollado por la compañía 3M. Cuando las medidas se realizan en H<sub>2</sub> húmedo los valores aumentan hasta 31.3 MPa respecto de los valores obtenidos en aire de 16.7 MPa para el vitrocerámico GC-9 basado en el sistema vítreo BaO-CaO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. Cuando esta propiedad se mide a alta temperatura los valores disminuyen, obteniéndose el mejor valor a 16.5 MPa a 700°C para el vitrocerámico GC-18 y de 11.9 MPa a 800°C para el vitrocerámico GC-9 medido en H<sub>2</sub> húmedo. El envejecimiento térmico de este último vitrocerámico aumenta los valores de resistencia a la tracción.

Los resultados de resistencia a la cizalla obtenidos a temperatura ambiente muestran valores entre 0.9-47.1 MPa, el vitrocerámico CG-18 basado en el sistema BaO-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

(BCASB) es el que presenta los valores superiores obtenidos mediante ensayos de torsión. Este último vitrocerámico es el que también presenta los mayores valores a alta temperatura. El vitrocerámico GC-9 muestra un aumento de la resistencia a la cizalla ascendente a medida que aumenta el tiempo de envejecimiento térmico del sello.

Por último, los valores obtenidos mediante flexión en 4-puntas a temperatura ambiente presentan valores entre los 22-55 MPa, el vitrocerámico H reforzado con partículas de plata es el que muestra el valor superior. En cambio, a alta temperatura es el vitrocerámico B el que presenta mayor valor con 30 MPa. En general, el aumento del tiempo de tratamiento térmico también mejora los resultados de resistencia a la flexión tanto a temperatura ambiente como a alta temperatura.

### **1.5 Referencias**

- [1] B.E. D Stolten, Fuel Cells Science and Engineering: Materials, Processes, Systems and Technology, 2012.
- [2] D. Perez Coll, Materiales conductores mixtos para pilas de combustible de óxidos sólidos, Difusión ICV. (2014).
- [3] A. Stambouli Boudghene, E. Traversa, Solid oxide fuel cells (SOFCs): A review of an environmentally clean and efficient source of energy, Renew. Sustain. Energy Rev. 6 (2002) 433–455. doi:10.1016/S1364-0321(02)00014-X.
- [4] E.D. Wachsman, C.A. Marlowe, K.T. Lee, Role of solid oxide fuel cells in a balanced energy strategy, Energy Environ. Sci. 5 (2012) 5498. doi:10.1039/c1ee02445k.
- [5] B.C. Steele, A. Heinzl, Materials for fuel-cell technologies., Nature. 414 (2001) 345–352. doi:10.1038/35104620.
- [6] N. Mahato, A. Banerjee, A. Gupta, S. Omar, K. Balani, Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: A review, Prog. Mater. Sci. 72 (2015) 141–337. doi:10.1016/j.pmatsci.2015.01.001.
- [7] T. Jin, M.O. Naylor, J.E. Shelby, S.T. Misture, Galliosilicate glasses for viscous sealants in solid oxide fuel cell stacks: Part III: Behavior in air and humidified hydrogen, Int. J. Hydrogen Energy. 38 (2013) 16308–16319. doi:10.1016/j.ijhydene.2013.09.124.
- [8] C. Lara, Sellos vitrocerámicos del sistema RO-BaO-SiO<sub>2</sub> (R=Mg, Zn) para pilas de



- combustible de óxido sólido (SOFC), Universidad Autónoma de Madrid, 2006.
- [9] J. Larminie, A. Dicks, *Fuel Cell Systems Explained*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2003.
  - [10] K. Wincewicz, J. Cooper, Taxonomies of SOFC material and manufacturing alternatives, *J. Power Sources*. 140 (2005) 280–296. doi:10.1016/j.jpowsour.2004.08.032.
  - [11] A.J. Jacobson, Materials for solid oxide fuel cells, *Chem. Mater.* 22 (2010) 660–674. doi:10.1021/cm902640j.
  - [12] S.P. Jiang, S.H. Chan, A review of anode materials development in solid oxide fuel cells, *J. Mater. Sci.* 39 (2004) 4405–4439. doi:10.1023/B:JMSC.0000034135.52164.6b.
  - [13] L. Blum, L.G.J. (Bert) de Haart, J. Malzbender, N.H. Menzler, J. Remmel, R. Steinberger-Wilckens, Recent results in Jülich solid oxide fuel cell technology development, *J. Power Sources*. 241 (2013) 477–485. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.04.110.
  - [14] P.A. Lessing, A review of sealing technologies applicable to solid oxide electrolysis cells, *J. Mater. Sci.* 42 (2007) 3465–3476. doi:10.1007/s10853-006-0409-9.
  - [15] M.K. Mahapatra, K. Lu, Seal glass for solid oxide fuel cells, *J. Power Sources*. 195 (2010) 7129–7139. doi:10.1016/j.jpowsour.2010.06.003.
  - [16] N.H. Menzler, D. Sebold, Q. Fang, Chromium-Related Degradation of Thin-Film Electrolyte Solid Oxide Fuel Cell Stacks, *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) F1275–F1281. doi:10.1149/2.0101512jes.
  - [17] <http://www.aki.che.tohoku.ac.jp/~koyama/html/research/SOFC.html>, (n.d.).
  - [18] <http://nrg.mse.ufl.edu/research-areas/electroceramics/>, (n.d.).
  - [19] M. NQ, T. T, *Science and technology of ceramic fuel cells*, Elsevier, Amsterdam, 1995.
  - [20] L. Blum, W.A. Meulenbergh, H. Nabelek, R. Steinberger-Wilckens, Worldwide SOFC technology overview and benchmark, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 2 (2005) 482–492. doi:10.1111/j.1744-7402.2005.02049.x.
  - [21] L. Blum, H.P. Buchkremer, S. Gross, A. Gubner, L.G.J. De Haart, H. Nabelek, et al., Solid oxide fuel cell development at Forschungszentrum Juelich, *Fuel Cells*. 7 (2007) 204–210. doi:10.1002/fuce.200600039.

- [22] S. Beale, A.D. Le, H. Roth, J. Pharoah, H.-W. Choi, L.G.J. De Haart, et al., Numerical and Experimental Analysis of a Solid Oxide Fuel Cell Stack, *ECS Trans.* . 35 (2011) 935–943. doi:10.1149/1.3570074.
- [23] C. Li, Mechanical behavior and microstructure of reactive-air-brazed metal/ceramic joints, (2013) 1–116. <http://darwin.bth.rwth-aachen.de/opus3/volltexte/2013/4790/>.
- [24] J.W. Fergus, Sealants for solid oxide fuel cells, *J. Power Sources.* 147 (2005) 46–57. doi:10.1016/j.jpowsour.2005.05.002.
- [25] M.K. Mahapatra, K. Lu, Glass-based seals for solid oxide fuel and electrolyzer cells – A review, *Mater. Sci. Eng. RReports.* 67 (2010) 65–85. doi:10.1016/j.mser.2009.12.002.
- [26] K.S. Weil, The state-of-the-art in sealing technology for solid oxide fuel cells, *Jom.* 58 (2006) 37–44. doi:10.1007/s11837-006-0052-6.
- [27] I.W. Donald, P.M. Mallinson, B.L. Metcalfe, L.A. Gerrard, J.A. Fernie, Recent developments in the preparation, characterization and applications of glass- and glass–ceramic-to-metal seals and coatings, *J. Mater. Sci.* 46 (2011) 1975–2000. doi:10.1007/s10853-010-5095-y.
- [28] C. Lara, M.J. Pascual, A. Durán, Sellos vítreos y vitrocerámicos para pilas de combustible de óxido (SOFC), *Boletín La Soc. Española Cerámica Y Vidr.* 45 (2003) 133–143.
- [29] W.-C. Wei, Sealing Glass-Ceramics for Solid Oxide Fuel Cell, Recent Patents *Mater. Sci.* 1 (2008) 217–222. doi:10.2174/1874464810801030217.
- [30] D.U. Tulyaganov, A.A. Reddy, V. V. Kharton, J.M.F. Ferreira, Aluminosilicate-based sealants for SOFCs and other electrochemical applications – A brief review, *J. Power Sources.* 242 (2013) 486–502. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.05.099.
- [31] K. Eichler, G. Solow, P. Otschik, W. Scha, BAS ( $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ) - glasses for High Temperature Applications, *J. Eur. Ceram. Soc.* 19 (1999) 1101–1104.
- [32] J. Duquette, A. Petric, Silver wire seal design for planar solid oxide fuel cell stack, *J. Power Sources.* 137 (2004) 71–75. doi:10.1016/j.jpowsour.2004.05.038.

- [33] P. Singh, Z. Yang, V. Viswanathan, J.W. Stevenson, Observations on the Structural Degradation of Silver During Simultaneous Exposure to Oxidizing and Reducing Environments, *J. Mater. Eng. Perform.* 13 (2004) 287–294. doi:10.1361/10599490419261.
- [34] K. Weil, J. Hardy, Developement of a compliant seal for use in planer Solid Oxide Fuel Cells, in: L.-C. E, R. MJ (Eds.), 28th Int. Conf. Adv. Ceram. Compos. a Ceram. Eng. Sci. Proceedings., The American Ceramic Society, Cocoa Beach (FL, USA), 2004: pp. 321–326.
- [35] Y. Chou, J.W. Stevenson, L.A. Chick, Novel Compressive Mica Seals with Metallic Interlayers for Solid Oxide Fuel Cell Applications, *J. Am. Ceram. Soc.* 86 (2003) 1003–1007. doi:10.1111/j.1151-2916.2003.tb03408.x.
- [36] S.P. Simner, J.W. Stevenson, Compressive mica seals for SOFC applications, *J. Power Sources.* 102 (2001) 310–316. doi:10.1016/S0378-7753(01)00811-4.
- [37] Y.-S. Chou, J.W. Stevenson, Long-term ageing and materials degradation of hybrid mica compressive seals for solid oxide fuel cells, *J. Power Sources.* 191 (2009) 384–389. doi:10.1016/j.jpowsour.2009.02.052.
- [38] Y.-S. Chou, J.W. Stevenson, Phlogopite mica-based compressive seals for solid oxide fuel cells: effect of mica thickness, *J. Power Sources.* 124 (2003) 473–478. doi:10.1016/S0378-7753(03)00805-X.
- [39] Y.-S. Chou, J.W. Stevenson, Novel silver/mica multilayer compressive seals for solid-oxide fuel cells: The effect of thermal cycling and material degradation on leak behavior, *J. Mater. Res.* 18 (2003) 2243–2250. doi:10.1557/jmr.2003.0313.
- [40] Y.S. Chou, J.W. Stevenson, Mid-term stability of novel mica-based compressive seals for solid oxide fuel cells, *J. Power Sources.* 115 (2003) 274–278. doi:10.1016/S0378-7753(03)00020-X.
- [41] Y.-S. Chou, J.W. Stevenson, Novel infiltrated Phlogopite mica compressive seals for solid oxide fuel cells, *J. Power Sources.* 135 (2004) 72–78. doi:10.1016/j.jpowsour.2004.02.037.

- [42] M. Bram, S. Reckers, P. Drinovac, J. Mönch, R.W. Steinbrech, H.P. Buchkremer, et al., Deformation behavior and leakage tests of alternate sealing materials for SOFC stacks, *J. Power Sources*. 138 (2004) 111–119. doi:10.1016/j.jpowsour.2004.06.041.
- [43] J. Bouche, Investigation of glass-ceramic materials for the sealing in Solid Oxide Fuel Cells, Ruhr-Universität Bochum, 2009.
- [44] K.S. Weil, J.Y. Kim, J.S. Hardy, Reactive Air Brazing: A Novel Method of Sealing SOFCs and Other Solid-State Electrochemical Devices, *Electrochem. Solid-State Lett.* 8 (2005) A133. doi:10.1149/1.1850391.
- [45] J.S. Hardy, J.Y. Kim, K.S. Weil, Joining Mixed Conducting Oxides Using an Air-Fired Electrically Conductive Braze, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) J43. doi:10.1149/1.1764782.
- [46] B. Cela Greven, S.M. Gross-Barsnick, D. Federmann, R. Conradt, Strength Evaluation of Multilayer Glass-Ceramic Sealants, *Fuel Cells*. 13 (2013) 565–571. doi:10.1002/fuce.201200155.
- [47] S. Sohn, S. Choi, G. Kim, H. Song, G. Kim, Suitable Glass-Ceramic Sealant for Planar Solid-Oxide Fuel Cells, *J. Am. Ceramamic Soc.* 87 (2004) 254–260.
- [48] K.D. Meinhardt, D.-S. Kim, Y.-S. Chou, K.S. Weil, Synthesis and properties of a barium aluminosilicate solid oxide fuel cell glass–ceramic sealant, *J. Power Sources*. 182 (2008) 188–196. doi:10.1016/j.jpowsour.2008.03.079.
- [49] T. Schwickert, R. Sievering, P. Geasee, R. Conradt, Glass-ceramic materials as sealants for SOFC applications, *Materwiss. Werksttech.* 33 (2002) 363–366.
- [50] Y. Zhao, Thermo-Mechanical Properties of Glass-Ceramic Solid Oxide Fuel Cell Sealant Materials, 2013.
- [51] R. Conradt, Symposium of Glassy-Crystalline Functional Materials, Berlin, 2005.
- [52] M.J. Snyder, M.G. Mesko, J.E. Shelby, Volatilization of boron from E-glass melts, *J. Non. Cryst. Solids*. 352 (2006) 669–673. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2005.11.068.
- [53] T. Zhang, W.G. Fahrenholtz, S.T. Reis, R.K. Brow, Borate Volatility from SOFC Sealing Glasses, *J. Am. Ceram. Soc.* 91 (2008) 2564–2569. doi:10.1111/j.1551-2916.2008.02479.x.

- [54] Z. Yang, G. Xia, K.D. Meinhardt, K.S. Weil, J.W. Stevenson, K. Scott, Chemical Stability of Glass Seal Interfaces in Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells, *J. Mater. Eng. Perform.* 22 (2003) 2892–2899. doi:10.1007/s11665-013-0731-8.
- [55] F. Smeacetto, a. Chrysanthou, M. Salvo, T. Moskalewicz, F. D’Herin Bytner, L.C. Ajitdoss, et al., Thermal cycling and ageing of a glass-ceramic sealant for planar SOFCs, *Int. J. Hydrogen Energy.* 36 (2011) 11895–11903. doi:10.1016/j.ijhydene.2011.04.083.
- [56] F. Smeacetto, M. Salvo, F.D. D’Hérin Bytner, P. Leone, M. Ferraris, New glass and glass–ceramic sealants for planar solid oxide fuel cells, *J. Eur. Ceram. Soc.* 30 (2010) 933–940. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2009.09.033.
- [57] S.M. Gross, T. Koppitz, J. Remmel, J. Bouche, U. Reisgen, Joining properties of a composite glass-ceramic sealant, *Fuel Cells Bull.* (2006) 12–15.
- [58] Y. Zhao, J. Malzbender, S.M. Gross, The effect of room temperature and high temperature exposure on the elastic modulus, hardness and fracture toughness of glass ceramic sealants for solid oxide fuel cells, *J. Eur. Ceram. Soc.* 31 (2011) 541–548. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2010.10.032.
- [59] W.N. Liu, X. Sun, B. Koeppel, M. Khaleel, Experimental Study of the Aging and Self-Healing of the Glass/Ceramic Sealant Used in SOFCs, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 7 (2010) 22–29. doi:10.1111/j.1744-7402.2009.02417.x.
- [60] Z. Yang, K.D. Meinhardt, J.W. Stevenson, Chemical Compatibility of Barium-Calcium-Aluminosilicate-Based Sealing Glasses with the Ferritic Stainless Steel Interconnect in SOFCs, *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) A1095. doi:10.1149/1.1590325.
- [61] H.-T. Chang, C.-K. Lin, C.-K. Liu, S.-H. Wu, High-temperature mechanical properties of a solid oxide fuel cell glass sealant in sintered forms, *J. Power Sources.* 196 (2011) 3583–3591. doi:10.1016/j.jpowsour.2010.12.035.
- [62] Y. Zhao, J. Malzbender, Elevated temperature effects on the mechanical properties of solid oxide fuel cell sealing materials, *J. Power Sources.* 239 (2013) 500–504. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.04.043.

- [63] E.V. Stephens, J.S. Vetrano, B.J. Koeppel, Y. Chou, X. Sun, M.A. Khaleel, Experimental characterization of glass–ceramic seal properties and their constitutive implementation in solid oxide fuel cell stack models, *J. Power Sources*. 193 (2009) 625–631. doi:10.1016/j.jpowsour.2009.02.080.
- [64] N.P. Bansal, E. a. Gamble, Crystallization kinetics of a solid oxide fuel cell seal glass by differential thermal analysis, *J. Power Sources*. 147 (2005) 107–115. doi:10.1016/j.jpowsour.2005.01.010.
- [65] H.-T. Chang, C.-K. Lin, C.-K. Liu, High-temperature mechanical properties of a glass sealant for solid oxide fuel cell, *J. Power Sources*. 189 (2009) 1093–1099. doi:10.1016/j.jpowsour.2008.12.102.
- [66] B. Cela, S. Sillapawatana, S. M. Gross, T. Koppitz, R. Conradt, Influence of Filler Additives on the Effective Viscosity of Glass-Ceramic Composite Sealants, *J. Univ. Chem. Technol. Metall.* 47 (2012) 449–458.
- [67] S.M. Gross, D. Federmann, J. Remmel, M. Pap, Reinforced composite sealants for solid oxide fuel cell applications, *J. Power Sources*. 196 (2011) 7338–7342. doi:10.1016/j.jpowsour.2011.02.002.
- [68] R.N. Singh, Sealing Technology for Solid Oxide Fuel Cells (SOFC), *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 4 (2007) 134–144. doi:10.1111/j.1744-7402.2007.02128.x.
- [69] D. Faidel, W. Behr, S. Groß, U. Reisgen, Glass sealing materials and laser joining process development for fuel cell stack manufacturing. Glaslot- und Laserfügeprozessentwicklung für die Brennstoffzellenfertigung, *Materwiss. Werksttech.* 41 (2010) 914–924. doi:10.1002/mawe.201000685.
- [70] F. Börner, M. Schreier, B. Feng, Development of laser-based joining technology for the fabrication of ceramic thermoelectric modules, *J. Mater. Res.* (2014) 1771–1780. doi:10.1557/jmr.2014.216.
- [71] F. Ribeiro, J. MaçAira, R. Cruz, J. Gabriel, L. Andrade, A. Mendes, Laser assisted glass frit sealing of dye-sensitized solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 96 (2012) 43–49. doi:10.1016/j.solmat.2011.09.009.

- [72] H. Kind, E. Gehlen, M. Aden, a. Olowinsky, a. Gillner, Laser Glass Frit Sealing for Encapsulation of Vacuum Insulation Glasses, *Phys. Procedia*. 56 (2014) 673–680. doi:10.1016/j.phpro.2014.08.075.
- [73] F.D. Börner, W. Lippmann, A. Hurtado, B. Schön, Glasses for laser joining of zirconia ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 34 (2014) 765–772. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2013.09.019.
- [74] D. Faidel, W. Behr, U. Reisgen, Laser-based glass sealant repair application for untight solid oxide fuel cell stacks, *J. Univ. Chem. Technol. Metall.* 47 (2012) 421–428.
- [75] M. Imaoka, T. Yamazaki, Rep. Inst. Ind. Sci. Univ. Tokyo, Rep. Inst. Ind. Sci. Univ. Tokyo. 4 (1968).
- [76] L. Blum, S.M. Groß, J. Malzbender, U. Pabst, M. Peksen, R. Peters, et al., Investigation of solid oxide fuel cell sealing behavior under stack relevant conditions at Forschungszentrum Jülich, *J. Power Sources*. 196 (2011) 7175–7181. doi:10.1016/j.jpowsour.2010.09.041.
- [77] S.R. Choi, N.P. Bansal, A. Garg, Mechanical and microstructural characterization of boron nitride nanotubes-reinforced SOFC seal glass composite, *Mater. Sci. Eng. A*. 460–461 (2007) 509–515. doi:10.1016/j.msea.2007.01.084.
- [78] J. Milhans, M. Khaleel, X. Sun, M. Tehrani, M. Al-Haik, H. Garmestani, Creep properties of solid oxide fuel cell glass–ceramic seal G18, *J. Power Sources*. 195 (2010) 3631–3635. doi:10.1016/j.jpowsour.2009.12.038.
- [79] F. Heydari, A. Maghsoudipour, Z. Hamnabard, S. Farhangdoust, Mechanical properties and microstructure characterization of zirconia nanoparticles glass composites for SOFC sealant, *Mater. Sci. Eng. A*. 552 (2012) 119–124. doi:10.1016/j.msea.2012.05.019.
- [80] G.P. Kothiyal, M. Goswami, B. Tiwari, K. Sharma, A. Ananthanarayanan, L. Montagne, Some recent studies on glass/glass-ceramics for use as sealants with special emphasis for high temperature applications, *J. Adv. Ceram.* 1 (2012) 110–129. doi:10.1007/s40145-012-0009-x.
- [81] B. Tiwari, a. Dixit, G.P. Kothiyal, Study of glasses/glass-ceramics in the SrO–ZnO–SiO<sub>2</sub> system as high temperature sealant for SOFC applications, *Int. J. Hydrogen Energy*. 36 (2011) 15002–15008. doi:10.1016/j.ijhydene.2011.04.018.

- [82] N. Sasmal, M. Garai, A.R. Molla, A. Tarafder, S.P. Singh, B. Karmakar, Effects of lanthanum oxide on the properties of barium-free alkaline-earth borosilicate sealant glass, *J. Non. Cryst. Solids*. 387 (2014) 62–70. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2013.12.030.
- [83] H. Abdoli, P. Alizadeh, D. Boccaccini, K. Agersted, Fracture toughness of glass sealants for solid oxide fuel cell application, *Mater. Lett.* 115 (2014) 75–78. doi:10.1016/j.matlet.2013.10.013.
- [84] E. Axinte, Glasses as engineering materials: A review, *Mater. Des.* 32 (2011) 1717–1732. doi:10.1016/j.matdes.2010.11.057.
- [85] H. Abdoli, P. Alizadeh, D. Boccaccini, K. Agersted, Effects of thermal aging on thermo-mechanical behavior of a glass sealant for solid oxide cell applications, *J. Eur. Ceram. Soc.* 34 (2014) 2525–2534. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2014.02.004.
- [86] H.T. Chang, C.K. Lin, C.K. Liu, Effects of crystallization on the high-temperature mechanical properties of a glass sealant for solid oxide fuel cell, *J. Power Sources*. 195 (2010) 3159–3165. doi:10.1016/j.jpowsour.2009.12.008.
- [87] K.P.R. Reddy, E.H. Fontana, J.D. Helfinstine, Fracture Toughness Measurement of Glass and Ceramic Materials Using Chevron-Notched Specimens, *Commun. Am. Ceram. Soc.* 71 (1988) C310–313.
- [88] J. Malzbender, Y. Zhao, Flexural strength and viscosity of glass ceramic sealants for solid oxide fuel cell stacks, *Fuel Cells*. 12 (2012) 47–53. doi:10.1002/fuce.201100116.
- [89] C.-K. Lin, K.-L. Lin, J.-H. Yeh, W.-H. Shiu, C.-K. Liu, R.-Y. Lee, Aging effects on high-temperature creep properties of a solid oxide fuel cell glass-ceramic sealant, *J. Power Sources*. 241 (2013) 12–19. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.04.088.
- [90] C.Y.S. Chang, W.C.J. Wei, C.H. Hsueh, Viscosity of Ba-B-Si-Al-O glass measured by indentation creep test at operating temperature of IT-SOFC, *J. Non. Cryst. Solids*. 357 (2011) 1414–1419. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2010.12.034.
- [91] J. Malzbender, Y. Zhao, T. Beck, Fracture and creep of glass–ceramic solid oxide fuel cell sealant materials, *J. Power Sources*. 246 (2014) 574–580. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.08.010.



- [92] K.A. Nielsen, M. Solvang, S.B.L. Nielsen, D. Beeaff, Mechanical Behaviour of Glassy Composite Seals for IT-SOFC Application., in: *Adv. Solid Oxide Fuel Cells II Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 2008: pp. 315–323.
- [93] F. Smeacetto, M. Salvo, M. Ferraris, V. Casalegno, P. Asinari, A. Chrysanthou, Characterization and performance of glass–ceramic sealant to join metallic interconnects to YSZ and anode-supported-electrolyte in planar SOFCs, *J. Eur. Ceram. Soc.* 28 (2008) 2521–2527. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2008.03.035.
- [94] C. Thieme, C. Rüssel, Cobalt containing crystallizing glass seals for solid oxide fuel cells – A new strategy for strong adherence to metals and high thermal expansion, *J. Power Sources.* 258 (2014) 182–188. doi:10.1016/j.jpowsour.2014.02.024.
- [95] Y.S. Chou, J.W. Stevenson, P. Singh, Effect of pre-oxidation and environmental aging on the seal strength of a novel high-temperature solid oxide fuel cell (SOFC) sealing glass with metallic interconnect, *J. Power Sources.* 184 (2008) 238–244. doi:10.1016/j.jpowsour.2008.06.020.
- [96] J. Wei, G. Pecanac, J. Malzbender, Mechanical behavior of silver reinforced glass-ceramic sealants for solid oxide fuel cells, *Ceram. Int.* 41 (2015) 15122–15127. doi:10.1016/j.ceramint.2015.08.084.
- [97] J. Malzbender, J. Mönch, R.W. Steinbrech, T. Koppitz, S.M. Gross, J. Remmel, Symmetric shear test of glass-ceramic sealants at SOFC operation temperature, *J. Mater. Sci.* 42 (2007) 6297–6301. doi:10.1007/s10853-006-1178-1.
- [98] C.K. Lin, J.Y. Chen, J.W. Tian, L.K. Chiang, S.H. Wu, Joint strength of a solid oxide fuel cell glass–ceramic sealant with metallic interconnect, *J. Power Sources.* 205 (2012) 307–317. doi:10.1016/j.jpowsour.2012.01.048.
- [99] C.K. Lin, Y.A. Liu, S.H. Wu, C.K. Liu, R.Y. Lee, Joint strength of a solid oxide fuel cell glass-ceramic sealant with metallic interconnect in a reducing environment, *J. Power Sources.* 280 (2015) 272–288. doi:10.1016/j.jpowsour.2015.01.126.
- [100] B. Timurkutluk, Y. Ciflik, H. Korkmaz, Strength evaluation of glass-ceramic composites containing yttria stabilized zirconia after thermal cycling, *Ceram. Int.* 41 (2015) 6985–6990. doi:10.1016/j.ceramint.2015.01.153.



## **CAPÍTULO 2**

---

### **Motivación y objetivos**



## 2 Motivación y objetivos

### 2.1 Motivación

Las pilas de combustible de óxido sólido (SOFC) han adquirido un gran desarrollo en la última década debido a su alta eficiencia en la generación de energía eléctrica sin la emisión de gases contaminantes que contribuyan al efecto invernadero. Debido a la alta importancia que han adquirido durante los últimos años y con el objetivo de mejorar su eficiencia y funcionamiento existen numerosos programas de investigación a nivel mundial para mejorar los materiales que las componen y con ello aumentar la viabilidad del uso de estos dispositivos.

En la actualidad se están desarrollando pilas SOFC de bajo peso para aplicaciones estacionarias, como las unidades de cogeneración residenciales (CHP), para aplicaciones de automoción, como las unidades de potencia auxiliar (APU) y para dispositivos portátiles. Estas pilas proporcionan una eficiencia eléctrica de hasta el 60 % con alta flexibilidad de combustible siendo capaces de operar entre otros con gas de síntesis (syn-gas) a partir del reformado del diésel, gas licuado del petróleo (GLP), metano o hidrógeno con una alta reducción en el coste debido en gran medida a la reducción en la cantidad de material de interconexión (acero) para la fabricación de las mismas.

El trabajo realizado en esta tesis forma parte el proyecto europeo FP7-JTI-CP-FCH: “Trabajando hacia la fabricación masiva de pilas de combustible de óxido sólido de bajo coste y robustas” (Working towards Mass Manufactured, Low Cost and Robust SOFC stacks con acrónimo MMLRC=SOFC y con número de referencia 278525). Este proyecto se basa en el desarrollo de pilas SOFC de bajo peso y configuración plana con nuevas arquitecturas que permitan una reducción de las tensiones térmicas y a su vez mejoren el rendimiento, resistencia, robustez y durabilidad de las mismas. Este nuevo diseño debe también permitir un montaje automatizado para el ensamblaje y la fabricación masiva de las pilas así como la disminución de su coste a empleando aceros con un espesor reducido.

Dentro de este marco se encuadra el desarrollo de este trabajo que estudia el diseño y mejora de las propiedades de materiales vitrocerámicos para su uso como sello en pilas SOFC ligeras de configuración plana (p-SOFC) y temperatura intermedia (650-950°C). Estos materiales deben cumplir severos requerimientos para que el buen funcionamiento de la pila. Según distintos autores [1–4] los requerimientos generales que deben cumplir los sellos son:

- Sellos herméticos, impermeables a los gases con los que opera la pila, normalmente  $H_2$  y aire. Ya que si se origina difusión de los gases a otros compartimentos de la pila se produce una disminución en la eficiencia energética de la misma. La fuga total del combustible durante la vida media de la pila debe ser menor del 1 %. A su vez la estanqueidad inicial de estos materiales debe ser obtenida con una alta fiabilidad y reproducibilidad.
- Los coeficientes de expansión térmica (CTE) deben ser similares a los de los materiales a sellar para que se pueda mitigar el estrés que provocaría dicha diferencia. En las pilas de configuración plana el sello suele estar en contacto con el electrolito y el interconector. Teniendo en cuenta los materiales típicos empleados para este tipo de configuraciones, el CTE de los sellos se deberá encontrar dentro del rango  $9 - 12 \cdot 10^{-6} K^{-1}$  para que sea válido para esta aplicación. Además el CTE del vitrocerámico final debe también ser similar al de los materiales a sellar y permanecer sin grandes variaciones a la temperatura de operación ( $700-850^\circ C$ ) durante el tiempo de funcionamiento para favorecer la estabilidad mecánica de estas pilas.
- Debe presentar una buena adherencia con los materiales a sellar, por lo general, interconectores, electrolitos u otros materiales depositados como capas protectoras. Esta adherencia o unión debe ser estable a largo plazo simultáneamente bajo ambientes oxidantes y reductores húmedos a alta temperatura y además ser resistente al debilitamiento por hidrógeno.
- Químicamente el sello debe ser estable y poseer una alta inercia química, siendo la volatilización y difusión de sus componentes mínimas. El sello no debe tener tendencia a reducirse, oxidarse, hidratarse, a la formación de carbonatos y a la reacción con especies gaseosas como  $SO_x$  y  $H_2S$  a alta temperatura.
- Deben poseer una alta resistencia eléctrica a la temperatura de operación de la pila ( $700-850^\circ C$ ). Esta resistencia debe ser  $\geq 10^3 \Omega \cdot m$  ( $\sigma \leq 10^{-3} S \cdot m$ ) para el material en volumen, y mayor de  $500 \Omega \cdot cm$  entre las celdas y la pila en las condiciones de funcionamiento típicas de estas pilas ( $0.7 V$  en  $500-700 mA/cm^2$ ) para prevenir el corto circuito de la pila y su consiguiente disminución en la eficiencia.
- Apropiaada viscosidad de sello durante el proceso de sellado (típicamente a  $850^\circ C$ ) dentro del rango  $10^4-10^7 dPa \cdot s$ , ya que el sello debe reblandecer y fluir ligeramente para que tenga lugar un adecuado mojado del sustrato y obtener así una buena unión. El ángulo de contacto entre el sustrato y el sello debe ser  $> 90^\circ$  para facilitar la adherencia. La viscosidad del vitrocerámico final a la temperatura de operación de la pila debe ser alta ( $> 10^9 dPa \cdot s$ ) para que el sello adquiera cierta estabilidad mecánica.

- Presentar un adecuado comportamiento de sinterización-cristalización que se adecue al perfil de temperatura en los que opere la pila, para ello las temperaturas características del vidrio tales como reblandecimiento, máxima sinterización y temperatura de cristalización ( $T_c$ ) deben adecuarse a las limitaciones de los materiales que componen la pila. El sello debe presentar una buena densificación con ausencia o baja presencia de defectos tales como poros, burbujas o microgrietas que puedan influir en su estanqueidad y estabilidad mecánica.
- Mecánicamente el sello debe soportar tensiones derivadas del funcionamiento de la pila a alta temperatura, siendo térmica y morfológicamente estables a la temperatura de operación de la pila.
- Alta disponibilidad de los materiales que compongan el sello además de un bajo coste de los mismos y de su procesamiento. El vitrocerámico debe además poseer alta homogeneidad en su composición y una alta reproducibilidad de sus propiedades.
- La vida media de estos materiales tiene que ser mayor de 10.000 h para aplicaciones móviles y 50.000 h para aplicaciones estacionarias sin una variación significativa de sus propiedades.

Debido a su alta potencia específica, baja resistencia eléctrica, alta densidad de potencia volumétrica y carácter modular de las SOFC ligeras de configuración plana, estos dispositivos han recibido gran atención y desarrollo en la última década [3]. Sin embargo, estas pilas presentan requerimientos mecánicos adicionales derivados de su estructura ligera, plana y modular, así como de su uso en aplicaciones móviles y portátiles. Los requerimientos mecánicos específicos que deben poseer los sellos para estos dispositivos son:

- Soportar fuerzas externas estáticas y dinámicas durante el transporte y el funcionamiento de la pila.
- Alta estabilidad mecánica durante el rápido arranque de la pila, así como en el apagado de la misma. Puesto que se puede presentar choques térmicos debido a las rápidas rampas de calentamiento/enfriamiento.
- Debido a su estructura ligera deben presentar una excelente resistencia al ciclado térmico.

Como consecuencia de los requerimientos concretos descritos anteriormente, los sellos desarrollados para esta aplicación deben poseer una **alta resistencia mecánica tanto a temperatura ambiente como a alta temperatura**.

Otra propiedad deseable en los sellos vitrocerámicos es la capacidad de auto-curado o “self-healing”, esta propiedad se origina a partir del flujo viscoso de la fase vítrea remanente a la temperatura de operación de la pila o a temperaturas ligeramente superiores, siendo este flujo capaz de rellenar las grietas que se hayan podido producir durante el funcionamiento de la pila y debidas generalmente a tensiones mecánicas.

Teniendo en cuenta los numerosos y severos requisitos para estos materiales, se hace necesario el desarrollo de materiales que se adecuen a estas propiedades para un óptimo funcionamiento de las p-SOFC.

## **2.2 Objetivos**

Dentro del marco descrito en el apartado anterior se encuentra el objetivo principal de esta tesis, el desarrollo de sellos vitrocerámicos con propiedades mecánicas y de auto-curado adecuadas para el sellado de SOFC de configuración plana y temperatura intermedia (650-950°C). Con la finalidad de alcanzar este objetivo general, se ha dividido el trabajo en 5 objetivos secundarios que se detallan a continuación.

### **2.2.1 Diseño y selección de composiciones.**

Desarrollo de materiales vítreos y vitrocerámicos empleando como punto de partida el sistema BaO-SiO<sub>2</sub>-MgO. Sobre este sistema se realizarán substituciones con otros óxidos como B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SrO y ZnO para mejorar diversas propiedades. Completa caracterización térmica de las composiciones y selección de las más adecuadas atendiendo a criterios de ajuste del CTE, adherencia sobre los sustratos a sellar y a un apropiado comportamiento de sinterización-cristalización que encaje con el perfil de temperatura en los que opera la pila.

### **2.2.2 Caracterización de las composiciones optimizadas.**

Estudio completo de las composiciones seleccionadas que incluirá: caracterización química, térmica, eléctrica y micro-estructural. Determinación del comportamiento de cristalización y las fases precipitadas en las distintas composiciones, estudio de las cinéticas de nucleación y cristalización así como de los mecanismos de las mismas y su correspondiente energía de activación.

Optimización de los tamaños de partícula y tratamientos térmicos adecuados para la obtención de materiales densos y homogéneos, además del tratamiento apropiado de sellado para obtener una buena adherencia.



### **2.2.3 Determinación de las propiedades mecánicas.**

Caracterización termo-mecánica de las composiciones incluyendo determinación de la dureza, el módulo de Young así como el cálculo de la tensión de fractura tanto a temperatura ambiente como a alta temperatura. Evaluación del comportamiento de deformación plástica de los sellos vitrocerámicos bajo carga a alta temperatura (fluencia o creep). Valoración del comportamiento de auto-curado a partir de medidas de indentación.

### **2.2.4 Procesamiento del sello y compatibilidad química.**

Sellado de los materiales utilizando distintos métodos de procesado del polvo de vidrio, estos métodos comprenderán la tecnología de pasta, la serigrafía o “screen printing” y la soldadura asistida por láser. Obtención de uniones estancas a los gases y determinación de la influencia de largos periodos de tratamiento térmico en aire, del ciclado térmico y del tratamiento térmico en atmósfera reductora en esta propiedad. Evaluación de los mecanismos de degradación de los sellos debidos a la posible reactividad química con los componentes y atmósferas de la pila.

Determinación del grado de adherencia y fuerza de las uniones a través de medidas de tracción y resistencia a la flexión, tanto a temperatura ambiente como a alta temperatura.

La realización de un estudio preliminar de la soldadura asistida por láser como método novedoso para el procesado del sello con la finalidad de reducir tiempo de procesamiento y con ello costes, será otro de los objetivos de esta tesis.

### **2.2.5 Escalado y prueba del sello en una pila SOFC.**

Selección de la composición con mejores propiedades para el escalado y prueba en un simulador SOFC. Durante la prueba en la pila se evaluará la influencia del sello en el comportamiento de la misma, ya que factores como la estanqueidad, adherencia, espesor, estabilidad mecánica y térmica, resistividad, etc...pueden tener un gran efecto en eficiencia del dispositivo. Valoración del efecto provocado en las propiedades del sello debido a la operación en una pila real.

### **2.3 Referencias**

- [1] D.U. Tulyaganov, A.A. Reddy, V. V. Kharton, J.M.F. Ferreira, Aluminosilicate-based sealants for SOFCs and other electrochemical applications – A brief review, *J. Power Sources*. 242 (2013) 486–502. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.05.099.
- [2] M.K. Mahapatra, K. Lu, Glass-based seals for solid oxide fuel and electrolyzer cells – A review, *Mater. Sci. Eng. R Reports*. 67 (2010) 65–85. doi:10.1016/j.mser.2009.12.002.
- [3] K.S. Weil, The state-of-the-art in sealing technology for solid oxide fuel cells, *Jom*. 58 (2006) 37–44. doi:10.1007/s11837-006-0052-6.
- [4] K. Eichler, G. Solow, P. Otschik, W. Scha, BAS ( $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ) -glasses for High Temperature Applications, *J. Eur. Ceram. Soc.* 19 (1999) 1101–1104.

## **CAPÍTULO 3**

---

### **Métodos y técnicas experimentales**



### 3 Métodos y técnicas experimentales

#### 3.1 Preparación y fusión de los vidrios

Para la preparación de los vidrios se emplearon materiales de partida de alta pureza, los detalles de dichos productos se resumen en la Tabla 3.1.

*Tabla 3.1 Materiales de partida para la obtención de los vidrios mediante fusión.*

Material	Distribuidor	Pureza (%)
SiO <sub>2</sub>	Saint-Gobain	99.6
MgO	Panreac	90.0
BaCO <sub>3</sub>	Alfa Aesar	99.8
SrCO <sub>3</sub>	Alfa Aesar	97.5
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Alfa Aesar	99.0
ZnO	Panreac	99.0

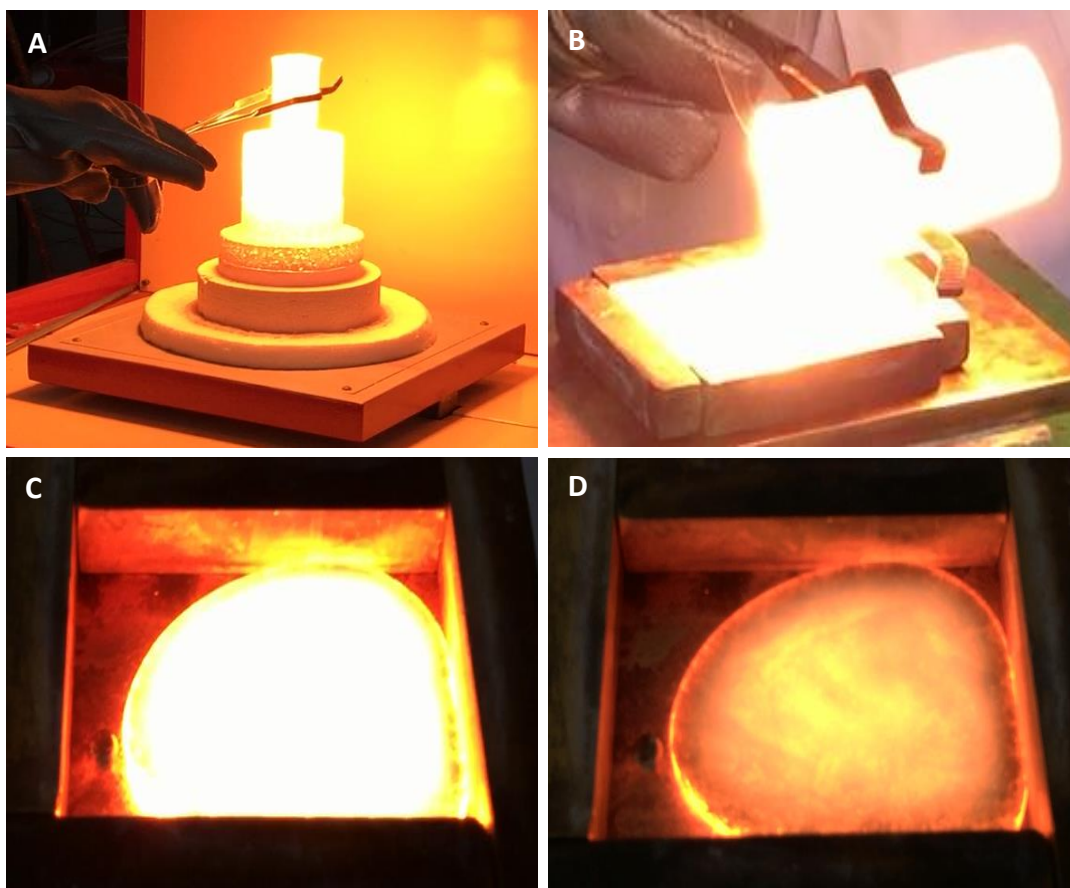
El polvo de óxido de boro debido a su carácter higroscópico se funde previamente en crisol de porcelana y horno de gas a 900°C para obtener un vidrio con un contenido en óxido de boro cercano al 100 %. Este vidrio se almacena en desecador y se muele y se incorpora a la mezcla justo antes del proceso de fusión.

Para homogenizar las mezclas los polvos se agitaron durante 1 h en una mezcladora (Turbula, mixer, WAB). Después del homogenizado y debido a que algunos de los materiales de partida son carbonatos las mezclas se calcinaron a 1250°C-1300°C durante 2 h en aire empleando un crisol de platino/rodio cubierto con una tapa del mismo material para prevenir tanto la evaporación parcial de alguno de los componentes del vidrio (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) como la contaminación de la mezcla vitrificable. Tanto la calcinación como la fusión se llevaron a cabo en horno eléctrico. Después de la calcinación se procedió a la fusión de las mezclas en un horno ascensor a temperaturas entre 1500-1650°C dependiendo del contenido en sílice del vidrio. El proceso de fusión y colaje se llevó a cabo dos veces para homogeneizar la composición del vidrio final con un tiempo de fusión total de ~ 2 h. Los vidrios obtenidos fueron colados sobre placas de latón, obteniéndose vidrios homogéneos y transparentes. La Figura 3.1 muestra el proceso de fusión, colaje y enfriamiento de los vidrios obtenidos para esta tesis.

El vidrio en volumen fue posteriormente recocido a temperaturas cercanas a su temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) durante 30 min con posterior enfriamiento lento (1°C/min) hasta

temperatura ambiente para eliminar las tensiones que haya podido adquirir el vidrio durante el proceso de fusión.

Algunos lotes de vidrio fueron colados en agua para obtener el vidrio en forma de frita y partir de un tamaño de partícula más pequeño facilitándose así la posterior molienda de los vidrios. Las fritas obtenidas fueron secadas en una estufa a 100°C para eliminar los restos de agua.



*Figura 3.1 A) Proceso de fusión, B) colaje, C) vidrio caliente tras colaje y D) vidrio durante el enfriamiento rápido.*

### **3.2 Proceso de molienda y tamizado**

Por lo general, la aplicación de los sellos se realiza en forma de polvo de vidrio, por lo que es necesario un proceso de molienda y tamizado para la obtención de tamaños de partícula adecuados para cada caso y composición.

El vidrio en volumen se molió previamente en un mortero de tungsteno para obtener partículas de menor tamaño en torno a 2-3 mm. La molienda se llevó a cabo en un molino planetario empleando recipientes y bolas de ágata, tras la molienda el polvo de vidrio se

tamizó en tamices con distinto tamaño de paso de luz en función de la composición y la aplicación.

### 3.3 *Prensado, tratamiento térmico y rectificado*

El polvo de vidrio se prensó uniaxialmente empleando principalmente moldes cilíndricos de 12 mm de diámetro y moldes rectangulares de 50 x 5 mm, en función de si se quieren obtener pastillas o barras. Para las pastillas cilíndricas se empleó 1 g de polvo de vidrio y se aplicó una presión de ~ 100 MPa durante 5 min. Para las barras rectangulares se pesaron 2.5 g de polvo de vidrio y se aplicó una presión de ~ 54 MPa durante 5 min, cuando se usó este molde se aplicó dietilftalato (punto de ebullición: 295°C) como desmoldeante para facilitar la manipulación de las barras prensadas en verde.

Otros moldes empleados para la obtención de pastillas con otras dimensiones fueron:

- Molde cilíndrico de 25 mm de diámetro: 40 MPa, 5 min, 13 g de polvo de vidrio. Estas pastillas se emplearon para obtener las muestras para fluencia, DRX y dilatometría.
- Molde cilíndrico de 8 mm de diámetro: 140 MPa, 5 min, 1 g de polvo de vidrio. Estas muestras se emplearon para las medidas de viscosimetría de placas paralelas.

Una vez obtenidas las pastillas en verde se realizaron distintos tratamientos térmicos para la obtención de los vitrocerámicos finales. Las temperaturas de calentamiento fueron en todos los casos de 5°C/min y de enfriamiento 1°C/min para prevenir la deformación de la muestra. La Figura 3.2 muestra los tratamientos empleados para la obtención de los vitrocerámicos. En el caso de las barras vitrocerámicas se aplica un paso intermedio para quemar el desmoldeante (500°C, 1h). Posteriormente los vitrocerámicos se rectificaron para obtener superficies plano-paralelas. Algunas piezas se cortaron con discos de diamante en micro-cortadoras para la obtención de piezas para dilatometría.

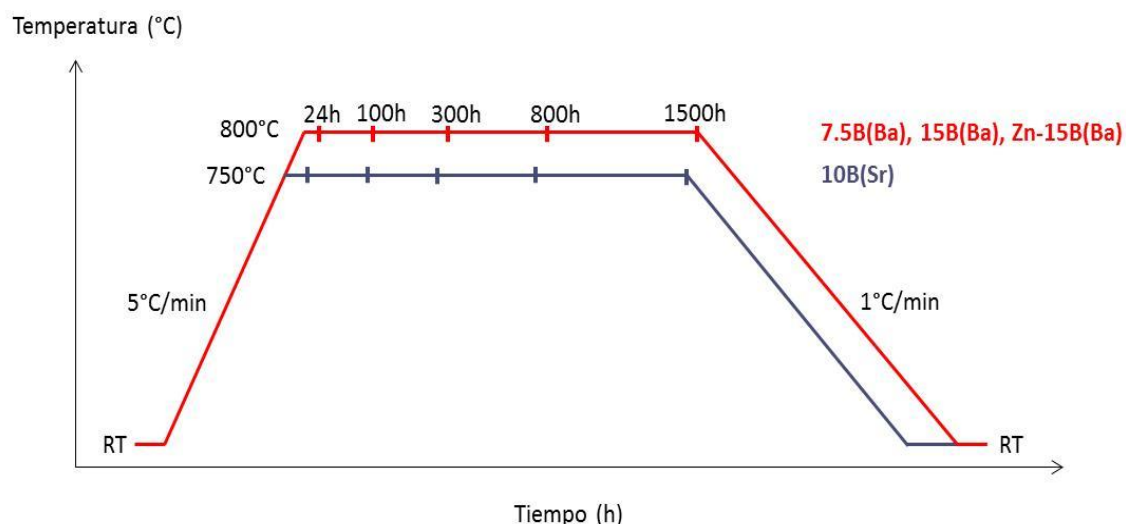


Figura 3.2 Tratamientos térmicos empleados para la obtención de los de los vitrocerámicos.

### 3.4 Ruta de procesamiento para la obtención de los sellos

Las fritas de vidrio obtenidas en el apartado 3.1 fueron molidas en acetona empleando también un molino planetario con recipientes y bolas de ágata a un tamaño de partícula medio entre 10-14  $\mu\text{m}$ . Una vez obtenido el polvo de vidrio se utilizaron distintos métodos de aplicación del mismo.

#### 3.4.1 Sustratos de sellado

De acuerdo al diseño de pila desarrollado en el proyecto en el que se enmarca la tesis presentado anteriormente, el sello está en contacto directo con el electrolito de la media celda y el acero interconector. Como electrolito para los ensayos de unión se utilizará 8YSZ (Zirconia estabilizada con un 8 % molar de Ytria, en ingles Ytria-Stabilized-Zirconia). Como acero interconector se emplearan dos aceros: Crofer22APU y Crofer22H (ThyssenKrupp AG). Estos aceros han sido especialmente diseñados para su uso como interconectores para IT-SOFC, se emplearon diferentes espesores y formas de los mismos en función de las propiedades que se deseen medir. Los sustratos fueron limpiados antes de la aplicación de los vidrios con etanol en baño de ultrasonidos durante 5 min. La Tabla 3.2 resume la composición de los dos aceros empleados y algunas diferencias en las propiedades de los mismos. El Crofer22H desarrollado a partir del Crofer22APU, muestra mejor resistencia a la corrosión y a la evaporación de Cr que puede conducir a la contaminación del cátodo [1,2].

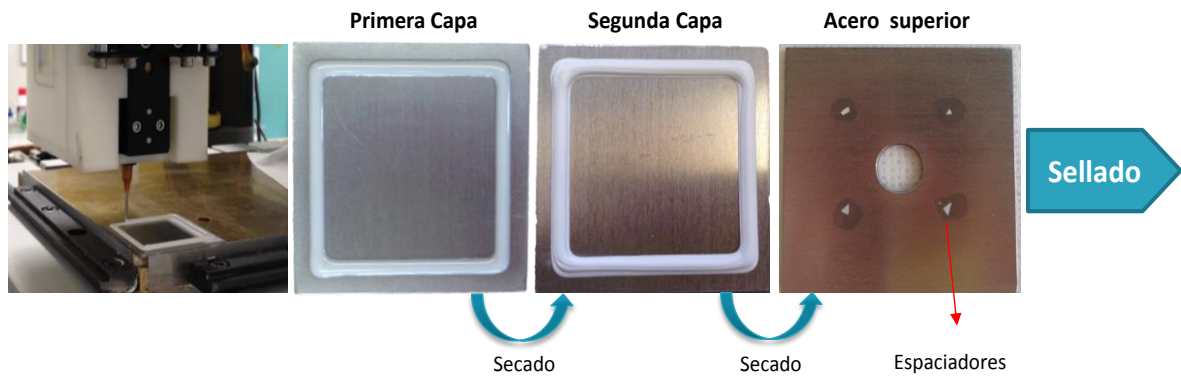


Tabla 3.2 Detalles composicionales y algunas propiedades de los aceros Crofer22H [1] y Crofer22APU [2].

Cr		Fe	C	Mn	Si	Cu	Al	S	P	Ti	La	N	W	Nb	Ni
Crofer22H															
min	20	bal			0.1					0.02	0.04		1	0.2	
max	24		0.03	0.8	0.6	0.5	0.1	0.006	0.05	0.20	0.20	0.04	3	1	0.5
Crofer22APU															
min	20	bal		0.3						0.03	0.04	-	-	-	-
max	24		0.03	0.8	0.5	0.5	0.5	0.02	0.05	0.20	0.20	-	-	-	-
Acero			Intervalo de fusión (°C)			Conductividad térmica (800°C) (W/m K)			CTE (10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> ) (20-800°C)		Módulo de Young (RT) (GPa)		Resistencia a la tracción R <sub>m</sub> (lámina) (RT) (MPa)		
Crofer22H			1452-1503			26			11.8		208		450		
Crofer22APU			1510-1530			24			11.9		220		370		

### 3.4.2 Robot dispensador

Se realizó una mezcla entre el polvo de vidrio y una disolución aglomerante, formada por un 95%  $\alpha$ -Terpineol + 5% Etilcelulosa. Se obtuvo una pasta con un 82 % en peso de vidrio y un 18 % en peso de la solución aglomerante. La pasta se mezcló manualmente, posteriormente se homogeneizó y dispersó para evitar la formación de aglomerados empleado una sonda de ultrasonidos. Para la aplicación de la pasta de vidrio se empleó un robot dispensador. Mediante esta técnica se fabricaron las muestras para la medida de la estanqueidad al gas de los sellos, para ello se emplearon dos sustratos cuadrados de acero Crofer22APU de 50 x 50 mm y 2 mm de espesor, uno de ellos con un agujero de 10 mm de diámetro tanto para permitir la difusión de gases en el interior de la muestra (medida de la exposición a atmosférica) como para posibilitar la evacuación de los mismos (medida de la estanqueidad). La Figura 3.3 muestra la ruta de procesamiento para la obtención de uniones estancas. Se depositaron dos capas de pasta de vidrio para aplicar una masa total de vidrio de 1 g, entre capa y capa la pasta de vidrio se secó en estufa a 55°C. Se emplearon espaciadores de zirconia de 180  $\mu$ m para mantener un espesor mínimo del sello. El procesamiento descrito se llevó a cabo en colaboración con el ZEA-1 (Forschungszentrum Jülich) durante estancias en dicho centro.



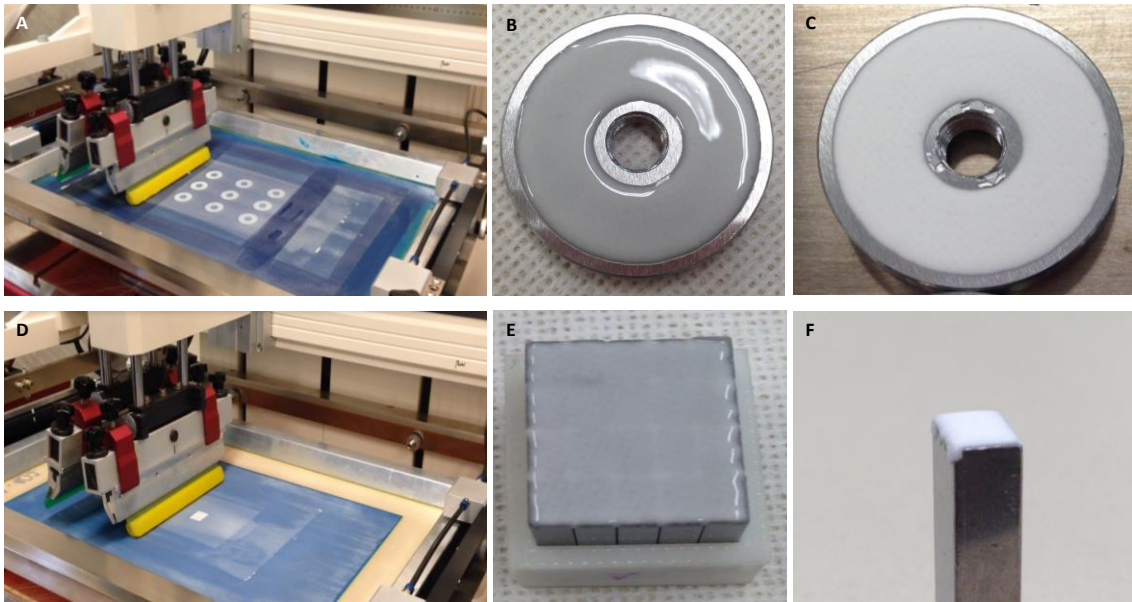
*Figura 3.3 Procesamiento de la pasta de vidrio para obtener uniones estancas empleando un robot dispensador.*

### 3.4.3 Serigrafía o screen printing

Esta técnica de aplicación del sello se empleó debido a su alta rapidez y la posibilidad de aplicar la pasta de vidrio en grandes áreas con un espesor determinado en un solo paso. Las pastas empleadas mediante esta técnica de procesamiento son ligeramente más viscosas [3] y contienen mayor proporción de solución aglomerante, 79 % en peso de polvo de vidrio y 21% de solución aglomerante. Además la solución aglomerante contiene una mezcla más diversa de aditivos orgánicos que la pasta empleada para el robot dispensador, entre ellos: Texanol, Terpeneol, Diglicolacetato de butilo, Etilcelulosa, Sylvaprint y Hypermer. Las condiciones de viscosidad y contenido en aglomerantes empleadas fueron optimizadas previamente [3]. Las muestras obtenidas mediante este procesamiento se emplearon para la determinación de las propiedades mecánicas de las uniones. Los sustratos de acero empleados fueron de dos tipos:

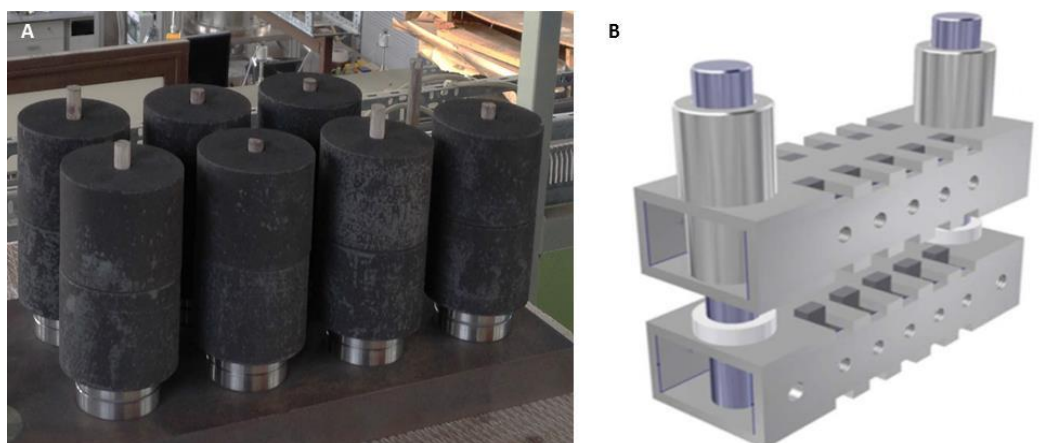
- Circulares de Crofer22H de 32 mm de diámetro externo, 8 mm de interno y 6 mm de espesor, para la determinación de la resistencia a la tracción.
- Barras de Crofer22APU de 25 x 6 x 4 mm, para la determinación de la tensión de fractura mediante resistencia a la flexión.

Los sustratos de acero se fijan mediante una mesa magnética para prevenir el movimiento de los mismos. La pasta se deposita sobre la malla de un espesor y geometrías concretos que permite el paso de la pasta en las áreas deseadas al aplicar presión, en una primera pasada de la máquina de serigrafía se presiona la pasta para que se introduzca dentro de la malla y en la segunda pasada se produce el depósito de la pasta sobre los sustratos de acero. Las mallas estuvieron formadas por 10 agujeros por centímetro con un diámetro de 300  $\mu\text{m}$ . La Figura 3.4 muestra el procedimiento para la obtención de muestras mediante esta técnica.



*Figura 3.4 Procedimiento para la obtención de muestras mediante serigrafía.*

En las Figura 3.4 a y d se observa la máquina de imprimación y la disposición de las cuchillas que presionan la pasta. La primera cuchilla de color verde con una inclinación de  $30^\circ$  respecto a la malla se mueve a una velocidad de 80 mm/s y la segunda cuchilla de color amarillo se dispone con una inclinación de  $25^\circ$  respecto a la malla moviéndose a una velocidad de 140 mm/s. Las Figura 3.4 b y d muestran las piezas de acero recubiertas tras la aplicación de la pasta de vidrio, después de este proceso las muestras se secaron durante 12 h en una estufa a  $55^\circ\text{C}$  (Figura 3.4 c y f). Sobre las muestras circulares se colocaron espaciadores de zirconia de  $180\ \mu\text{m}$  para asegurar un espesor mínimo del sello. Las muestras a sellar se colocaron sobre tubos de alúmina para que estuviesen alineadas y sobre ellas se colocaron pesos para mejorar el contacto, de acuerdo a la Figura 3.5 a. Las barras fueron selladas unas sobre otras empleando un soporte de sellado (Figura 3.5 b) (joining jig) diseñado especialmente para este propósito [4,5]. Las barras se fijan al soporte con ayuda de tornillos, los aros blancos de zirconia alrededor de los tubos que permiten el desplazamiento de soporte superior actúan como espaciadores y, sobre todo el soporte, se coloca peso para mejorar el contacto.

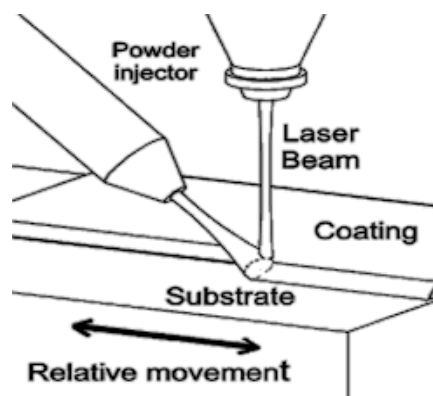


*Figura 3.5 Configuración para el sellado de las uniones. A) Muestras para la resistencia a la tracción y B) Barras para resistencia a la flexión.*

El procesamiento descrito se llevó a cabo en colaboración con el ZEA-1 (Forschungszentrum Jülich) durante estancias de investigación realizadas en dicho centro.

### 3.4.4 Sellado asistido por laser

Los experimentos de laser se desarrollaron en colaboración con el Departamento de Física Aplicada de la Universidad de Vigo. Para los experimentos de soldadura se empleó un láser de  $\text{CO}_2$  ( $\lambda = 10600 \text{ nm}$ ), el cual posee alta eficiencia en el fundido del vidrio ya que éste absorbe la mayor parte de la radiación procedente del haz láser [6]. Como se muestra en la Figura 3.6 se empleó una mesa desplazable para mejorar la homogeneidad de los recubrimientos, manteniéndose el haz láser y el inyector de polvo de vidrio en posiciones fijas. Para la aplicación de polvo de vidrio se empleó un tamaño de partícula grande entre  $250\text{-}100 \mu\text{m}$  para prevenir la volatilización de las partículas de vidrio. El sustrato de Crofer22APU se calentó previamente en torno a los  $200^\circ\text{C}$  con el fin de asegurar una buena unión con el vidrio. Algunos de los parámetros usados para la obtención de los recubrimientos vítreos se incluyen en la Tabla 3.3.



*Figura 3.6 Montaje experimental para la obtención de los recubrimientos mediante soldadura laser.*

Tabla 3.3 Parámetros del láser empleados para la soldadura.

Laser CO <sub>2</sub>	
Longitud de onda	$\lambda = 10600 \text{ nm}$
Pulso de frecuencia	33 KHz
Anchura del pulso	10 $\mu\text{s}$
Potencia óptica media	90 W
Diámetro del haz láser en la superficie	4 mm
Flujo de masa del material precursor	10 mg/s
Inyección de las partículas precursoras	30° (lateral)

### 3.4.5 Sellado

El proceso de sellado se ajustó para cada una de las composiciones estudiadas en este trabajo. En todos los casos se aplicó una carga muerta para aumentar el contacto entre las muestras a sellar, de tal manera que cuando el vidrio comience a reblandecer el peso que se le aplica ayuda a que reblandezca más y moje más adecuadamente la superficie del sustrato. La Figura 3.7 resume los programas de sellado empleados para cada composición vítrea junto con los pesos empleados en cada caso. El paso intermedio a 350°C antes del sellado se realizó para quemar los compuestos orgánicos presentes en las pastas de vidrio.

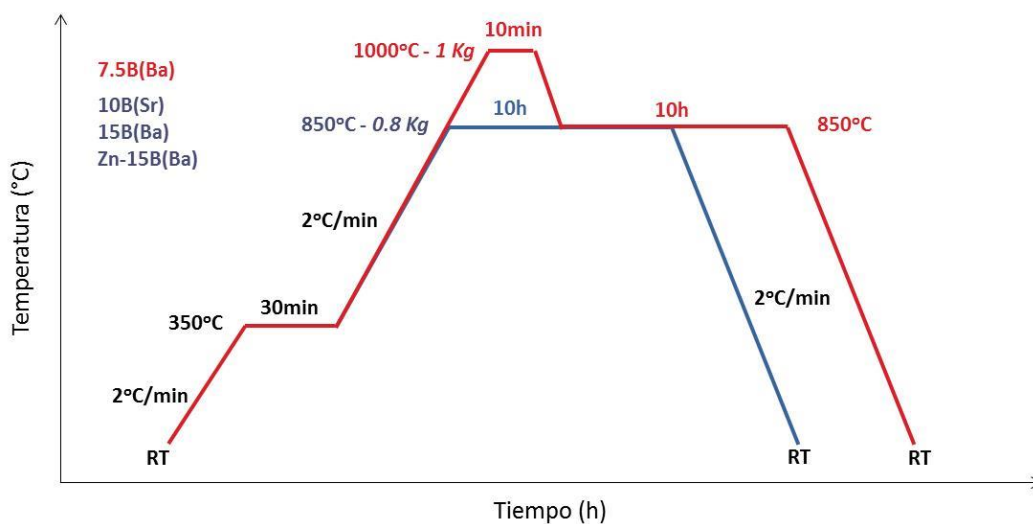


Figura 3.7 Programa de sellado empleado para las composiciones vítreas seleccionadas.

#### - Ciclado térmico

Algunas muestras fueron cicladas térmicamente para evaluar la influencia de este tratamiento en la microestructura de los sellos y en algunas propiedades. La Figura 3.8 resume el programa de ciclado empleado.

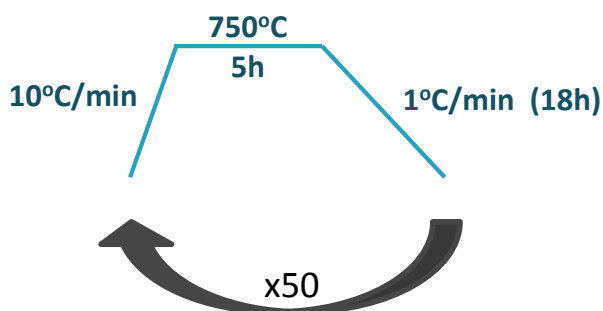


Figura 3.8 Programa de ciclado.

#### - Sellado y tratamientos térmicos de las muestras procesadas mediante soldadura láser

Las muestras laser preparadas en este trabajo no son uniones directas entre dos láminas de acero, si no que en una primera aproximación a este proceso se preparó un recubrimiento vítreo sobre sólo una placa de acero. Sin embargo, para simular el comportamiento en una configuración acero/vitrocerámico/acero, se realizaron sellados usando láminas de Crofer22APU sobre la superficie de muestras de acero ya recubiertas por soldadura láser empleando una carga muerta de 1 kg y aplicando 800°C durante 10 y 100 horas. Además, para estas muestras, es interesante comparar las dos interfaces, una sellada directamente con el láser y la otra con el típico tratamiento de sellado en un horno. Estas uniones también fueron cicladas de acuerdo al procedimiento experimental anteriormente explicado.

### 3.5 Caracterización de los vidrios y vitrocerámicos

#### 3.5.1 Análisis químico

Para realizar el análisis químico de los compuestos presentes en los vidrios obtenidos se han empleado dos técnicas que se detallan a continuación.

- Espectroscopía de fluorescencia de rayos X

Esta técnica se basa en el uso de una fuente de rayos X de alta energía que provoca la excitación de las muestras, estas emiten una radiación característica de cada átomo denominada fluorescencia de rayos X. Esta radiación se colima e incide sobre un cristal analizador que la difracta en un ángulo ( $\theta$ ) dependiente de su longitud de onda ( $\lambda$ ) (de acuerdo a la ley de Bragg). El detector mide la intensidad de radiación en un ángulo determinado y una longitud de onda específica, siendo esta intensidad función lineal de la concentración del elemento en la muestra. Esta técnica presenta bajo coste, rápida determinación, análisis no destructivo, detección multielemental simultánea y una amplia determinación elemental (desde el berilio hasta el uranio).

El polvo de vidrio fue analizado con un espectrofotómetro modelo MagiX 2400 (PANalytical), las muestras se analizaron en forma de perlas (perladora de inducción Fluxer 1 (Equilab)) del material a analizar (0.3 g) fundido con la sal de boro  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  (5.5 g) a  $1000^\circ\text{C}$ , de esta manera al romper todos los enlaces se minimiza el efecto de la matriz.

- Espectroscopía de emisión por plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES)

El equipo de ICP-OES está formado por una fuente de ionización (plasma de acoplamiento inductivo-ICP) acoplado con un espectrofotómetro de emisión óptico (OES). La muestra líquida se nebuliza y se transporta hasta la antorcha de plasma con la ayuda de un flujo de Argón. En el plasma es donde los analitos son atomizados e ionizados debido a las altas temperaturas, obteniéndose de esta manera los espectros de emisión atómicos de líneas características. Los espectros son dispersados por la red de difracción y el detector sensible a la luz recoge las intensidades de las líneas. Esta técnica presenta una alta sensibilidad, buena precisión, ausencia de interferencias importantes, amplio intervalo lineal de calibración y la posibilidad de determinar la gran mayoría de los elementos del sistema periódico.

El contenido en boro fue determinado mediante ICP-OES, debido al uso de la sal de boro en la espectroscopía de fluorescencia de rayos X, empleándose un espectrofotómetro modelo Agilent 700 Series (Agilent Technologies). Las muestras a analizar se secan en estufa a  $120^\circ\text{C}$  durante 2 horas y se dejan enfriar en desecador hasta temperatura ambiente. Las muestras se analizaron en forma de perlas (perladora de inducción Fluxer 1 (Equilab)) del material a analizar (0.2 g) fundido con  $\text{NaCO}_3$  (2.0 g) a  $1000^\circ\text{C}$ . El fundido se disuelve en HCl caliente al 30%, la mezcla enfriada se diluye en agua destilada hasta alcanzar un volumen total de 200 ml, la disolución resultante se emplea para la determinación de  $\text{B}_2\text{O}_3$  mediante ICP-OES.

### 3.5.2 Densidad y volumen molar

La densidad es una propiedad que se puede emplear para controlar la homogeneidad de un vidrio, ya que es sensible a pequeños cambios composicionales además de ser un indicador del grado de compactación estructural de la red vítrea. Esta propiedad se ha calculado experimentalmente empleando el principio de Arquímedes y usando la siguiente ecuación:

$$\rho = \frac{D}{M-S} \cdot \rho_{H_2O} \quad (3.1)$$

donde D es el peso en seco, S el peso sumergido, M el peso saturado y  $\rho_{H_2O}$  la densidad del agua a la temperatura de la medida.

Las medidas de densidad se realizaron empleando una balanza analítica modelo GR-200 (AND) acoplada con un montaje para inmersión con una precisión de  $\pm 0.0001$  g. Las medidas fueron realizadas con agua y en aire, de acuerdo a la norma ASTM C373-88 [7]. Las muestras en verde se lacaron con vaselina en spray para que no se desmenuzaran en contacto con el agua.

Otras dos magnitudes que aportan información sobre el grado de empaquetamiento de la red vítrea son el volumen que ocupa un mol de vidrio o volumen molar y el volumen molar de oxígeno o volumen de vidrio en el que se halla un mol de oxígeno, las cuales se ha calculado de acuerdo con las ecuaciones [8]:

$$V_M = \frac{\sum x_i M_i}{\rho} \quad (3.2)$$

$$V_0 = \frac{\sum x_i M_i}{\rho \sum x_i O_i} \quad (3.3)$$

donde  $x_i$  y  $M_i$  son la fracción y masa molar de cada compuesto,  $O_i$  el número de oxígenos proveniente de cada componente y  $\rho$  la densidad del vidrio.

### 3.5.3 Dilatometría

Esta técnica permite el estudio de la influencia de la temperatura en la expansión o contracción lineal ( $\Delta L/L_0$ ) del material sólido a estudiar [8]. En general, la mayoría de los materiales sufren un incremento de energía interna con el aumento de la temperatura que provoca un aumento de la distancia entre los constituyentes estructurales del material, por lo que esta propiedad estará influenciada directamente con la estabilidad del material y por lo



tanto con su composición. De esta manera el coeficiente de expansión térmica ( $\alpha$  o CTE) se define como:

$$\alpha_{T_1-T_2} = \frac{1}{L_0} \frac{\Delta L}{\Delta T} \quad (3.4)$$

donde  $L_0$  es la longitud inicial de la muestra,  $\Delta L$  es la variación de la longitud de la muestra cuando su temperatura se eleva de  $T_1$  hasta  $T_2$ .

En nuestro caso, se empleó la técnica diferencial para la medida de esta propiedad. En este caso una varilla palpadora en contacto directo con la muestra es la que detecta la dilatación de la muestra con la temperatura, un transductor desplaza la señal dentro de una bobina que convierte la variación de longitud en variaciones de inducción electromagnética. Sobre la curva de dilatación obtenida se realiza una corrección teniendo en cuenta las dilataciones de la varilla palpadora y el soporte. Una curva típica de dilatometría para un vidrio estudiado a lo largo de esta tesis se muestra en la Figura 3.9. En esta figura se puede observar el análisis típico que se realiza sobre estas medidas de las que se extrae el CTE que corresponde con la pendiente de la curva, la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) que se obtiene a partir de la intersección de las prolongaciones de los dos tramos lineales de la curva y la temperatura de reblandecimiento dilatométrico ( $T_d$ ) que corresponde al punto máximo de dilatación del material a partir del cual disminuye la pendiente.

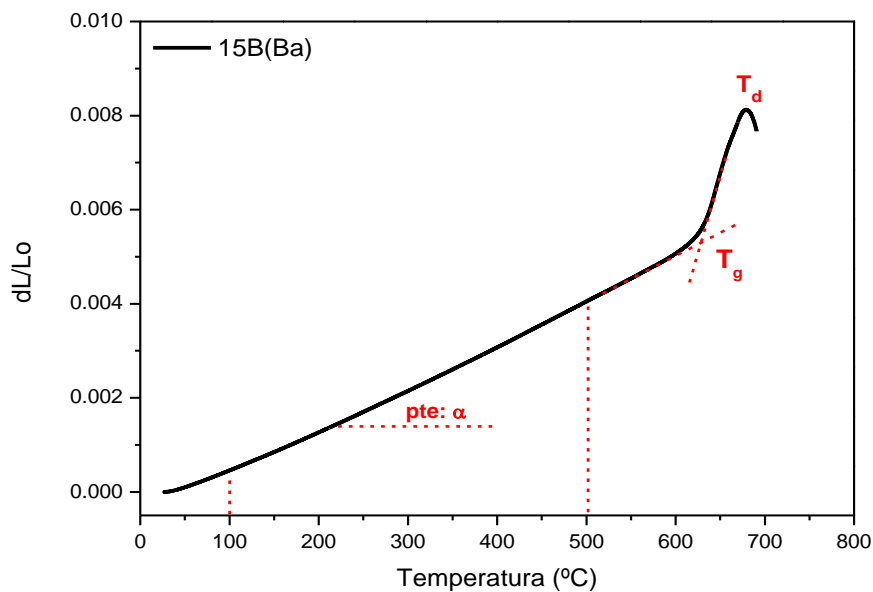


Figura 3.9 Curva de dilatometría obtenida para uno de los vidrios estudiados. Ejemplo de análisis de la curva para la extracción del CTE,  $T_g$  y  $T_d$ .

Las medidas dilatométricas se realizaron empleando un dilatómetro horizontal modelo Netzsch Gerätebau 402 EP equipado con un soporte de sílice que trabaja hasta los 1000°C. Se empleó una velocidad de calentamiento de 5°C/min hasta la temperatura de reblandecimiento en el caso de los vidrios y en el caso de los vitrocerámicos hasta los 800°C. Las piezas de vidrio y vitrocerámicos fueron mecanizadas en barras prismáticas con las superficies plano-parallelas. La longitud de las muestras fue de ~ 12 mm, ya que esta longitud debe ser similar a la del patrón de sílice usado para calibrar el equipo.

### 3.5.4 Microscopía de calefacción

Los microscopios de calefacción son equipos diseñados para el estudio del comportamiento de sinterización, reblandecimiento y fusión de materiales cerámicos y vítreos, así como de su comportamiento de mojado sobre los sustratos. Este equipo también puede utilizarse como dilatómetro óptico con la ventaja de que no se aplica presión sobre la muestra. Estos equipos están formados por un horno de tubo acoplado a un sistema óptico y una lámpara que permite la observación directa de la muestra, registrándose los cambios en la forma de la muestra con el aumento de la temperatura. La fuente de luz empleada suele ser un filamento de bajo voltaje o una lámpara halógena. Los cambios en el área de las muestras están asociados a distintos procesos y se corresponden con puntos de viscosidad que fueron previamente determinados por Pascual y col. [9,10], según el procedimiento descrito en la Figura 3.10.

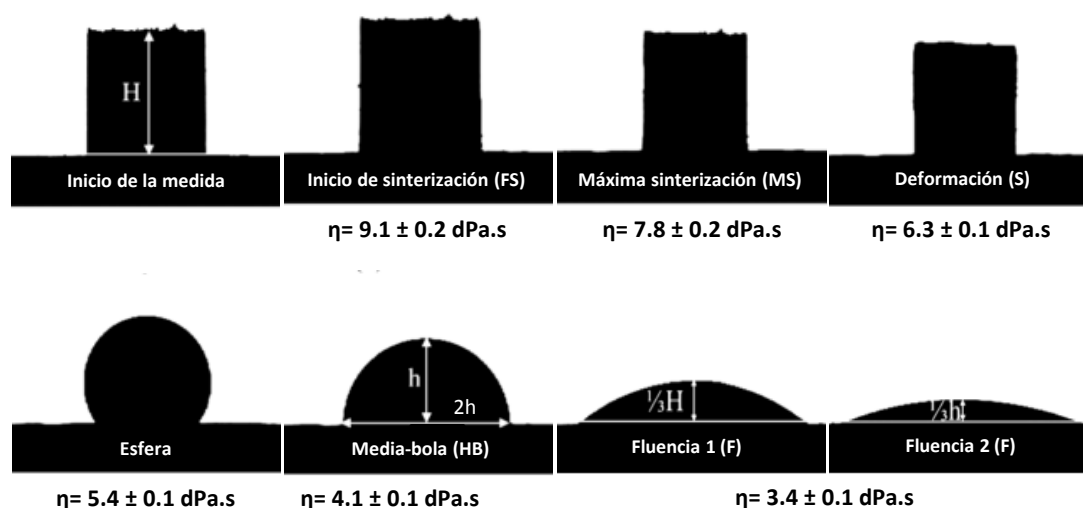
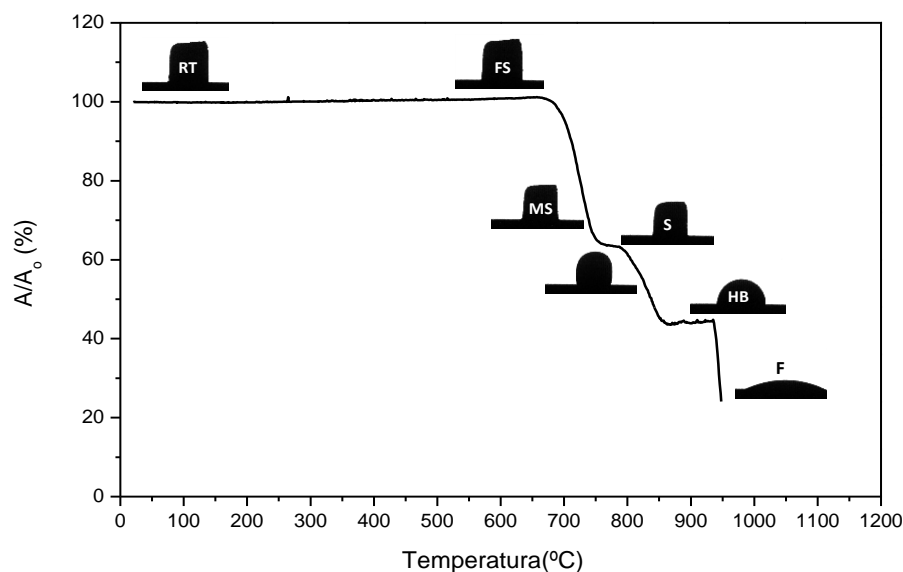


Figura 3.10 Variación del área de la muestra en función de la temperatura en una medida de microscopía de calefacción y viscosidad asociada a dichas variaciones [10,11].

A continuación se describe el procedimiento para la extracción de las temperaturas características [9–15]:

- **Temperatura de inicio de sinterización o “First shrinkage” ( $T_{FS}$ )**, se define como la temperatura a la que la muestra empieza a contraer.
- **Temperatura de máxima sinterización o “Maximum shrinkage” ( $T_{MS}$ )**, cuando la muestra presenta la máxima contracción (que corresponde también a la máxima densificación) antes de que empiece a reblandecer.
- **Temperatura de reblandecimiento, deformación o “softening” ( $T_S$ )**, corresponde con los primeros signos de redondeamiento de la forma de la muestra, puesto que los bordes de la muestra se redondean y la superficie y paredes se alisan. Este punto de temperatura corresponde con un cambio del factor de forma en la muestra del 1.5 % con respecto a la imagen de inicio de la medida. Definiéndose el factor de forma como la diferencia entre la sombra de la muestra y un semicírculo ideal.
- **Temperatura de esfera o “sphere”**, en la cual la forma de la muestra se vuelve esférica, redondeándose toda el área de la muestra. La muestra en este punto presenta un factor de forma de al menos un 0.8.
- **Temperatura de media bola o “Half ball” ( $T_{HB}$ )**, la muestra con forma de semicírculo presenta en este punto una altura igual a la mitad de la anchura de la base y un factor de forma de al menos 0.985.
- **Temperatura de fluencia o “Flow” ( $T_F$ )**, en este punto la muestra fluye y disminuye su altura significativamente. Para la determinación de este punto existen dos normativas. La norma DIN 51730:1984-05 [13] que relaciona este punto con una altura de la muestra igual a un tercio de su altura original. En cambio, la normas DIN 51730:1998-04 [14] y ISO 540 1995-03-15 [15] que asignan esta temperatura a una altura igual a un tercio de la altura de la muestra en el punto de media bola. En nuestro caso se empleó la última normativa para la determinación del punto de fluencia.

La curva de densificación se obtiene a partir de la representación de la variación del área de la muestra con la temperatura ( $A$ ) frente al área inicial de la muestra ( $A_0$ ). La Figura 3.11 muestra una curva de densificación típica para un vidrio obtenida mediante microscopia de calefacción y las correspondientes formas de la muestra correspondiente a cada temperatura característica.



*Figura 3.11 Curva de densificación típica para un vidrio obtenida mediante microscopía de calefacción y las correspondientes formas de la muestra correspondiente a cada temperatura característica.*

Las medidas se realizaron en un microscopio óptico de Hesse Instruments con óptica de Leica-Microsystems y Análisis de Imagen (EMI) que opera en un rango de temperaturas entre 25-1625°C en atmósferas oxidantes, reductoras o neutras.

Los sustratos empleados para estas medidas fueron alúmina y Crofer22APU. Las medidas se realizaron en aire llegando a temperaturas de 1000°C en el caso del uso del sustrato de Crofer22APU y a ~ 1250°C en el caso del uso del sustrato de alúmina. El polvo de vidrio molido a distintos tamaños de partícula se prensó manualmente en un troquel de 3 mm de diámetro obteniendo una altura final de la pastilla de ~ 3 mm. Las velocidades de calentamiento empleadas fueron 2, 5 y 10°C/min.

### 3.5.5 Análisis térmico diferencial (ATD)

Esta técnica estudia las diferencias de temperatura producidas entre la muestra a estudiar y una muestra inerte de referencia sometidas al mismo ciclo térmico [8]. Las variaciones detectadas se manifiestan mediante la aparición de efectos endotérmicos y exotérmicos, cuando las reacciones que tienen lugar provocan absorción o desprendimiento de calor, respectivamente. En el caso de los vidrios, los procesos de cristalización estarán asociados a procesos exotérmicos y los de fusión a endotérmicos. A partir de las curvas de ATD se pueden extraer las siguientes temperaturas características: temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), temperatura de inicio de cristalización ( $T_x$ ), temperatura de cristalización ( $T_c$ ) y temperatura de fusión ( $T_m$ ), de acuerdo al procedimiento descrito en la Figura 3.12.

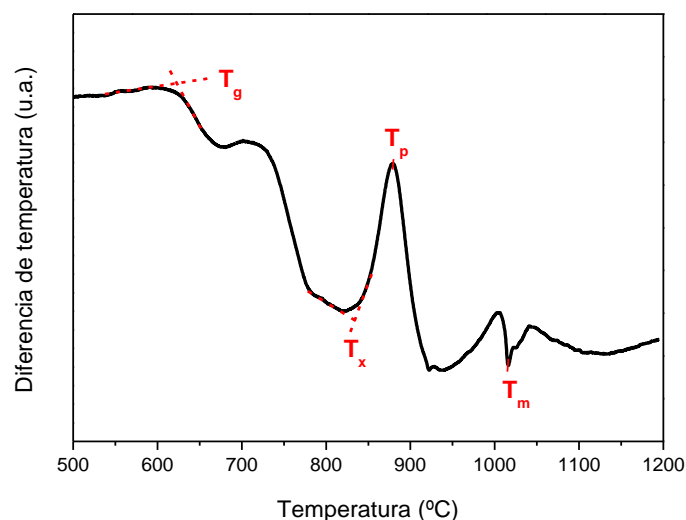


Figura 3.12 Curva de ATD para uno de los vidrios estudiados en la tesis. Ejemplo de análisis de la curva para la extracción de  $T_g$ ,  $T_x$ ,  $T_p$  y  $T_m$ .

Para la realización de estas medidas se emplearon dos equipos distintos, para las medidas presentadas en el capítulo 6 se empleó un equipo de análisis térmico simultáneo ATD/DSC/TG modelo Q600 (TA Instruments) que trabaja entre temperatura ambiente y 1000°C. Las medidas se realizaron en crisol de platino en aire a distintas velocidades empleando polvo de vidrio con distinto tamaño de partícula, las medidas realizadas se resumen en la Tabla 3.4. Las medidas para la composición 10B(Sr) no se pudieron realizar a velocidades altas debido a que los picos de cristalización se desplazan a mayores temperaturas saliendo del rango de temperatura máxima del equipo.

Tabla 3.4 Medida de ATD realizadas.

Velocidad de calentamiento (°C/min)	Composición			
	7.5B(Ba)		10B(Sr)	
	Tamaño de partícula (μm)		Tamaño de partícula (μm)	
	Fino (D(v,0.5)~ 13 μm)	80-20	Fino (Dv,50 ~ 13 μm)	< 63
2	✓	✓	✓	✓
3	✓	✓	✓	✓
5	✓	✓	✓	✓
10	✓	✓	✓	✓
15	✓	✓	✓	✓
20	✓	✓	✗	✗
30	✓	✓	✗	✗
40	✓	✓	✗	✗

Para las medidas presentadas en el capítulo 9, las medidas se realizaron en un equipo simultáneo ATD/TG modelo STA 409/C (Netzsch-Gerätebau GmbH) que trabaja entre temperatura ambiente y 1500°C. Los experimentos se llevaron a cabo en aire empleando una velocidad de calentamiento de 10°C/min hasta los 1200°C usado como material de referencia  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . El tamaño de partícula de la composición 7.5B(Ba) empleado fue grande ( $1.1\text{ mm} < \phi < 1.25\text{ m}$ ) para simular al vidrio en volumen.

### *Cálculos realizados a partir de las curvas de ATD*

#### - Cálculo del parámetro de Avrami (n).

Para la determinación del mecanismo de cristalización, previamente hay que calcular el parámetro de Avrami [16,17], que se define de acuerdo a la ecuación:

$$x = 1 - e^{(-kt)^n} \quad (3.5)$$

donde x es la fracción cristalizada en volumen tras un tiempo t, n es el parámetro de Avrami y k es una constante dependiente de la temperatura conforme a la ecuación:

$$k = k_0 e^{-E_a/RT} \quad (3.6)$$

donde  $E_a$  es la energía de activación del proceso de cristalización. A partir de la primera ecuación se obtiene la siguiente expresión:

$$\ln[-\ln(1-x)] = n \ln k + n \ln t \quad (3.7)$$

Esta ecuación se emplea para condiciones isotérmicas, por lo que no se puede usar en nuestro caso. De acuerdo a la expresión desarrollada por Ozawa [18] la determinación del parámetro n en condiciones dinámicas (no isotérmicas) se realiza mediante la siguiente ecuación:

$$\left. \frac{d[\ln(-\ln(1-x))]}{d[\ln Q]} \right|_T = -n \quad (3.8)$$

donde Q es la velocidad de calentamiento empleada en la medida de ATD. Si se representa gráficamente  $d[\ln(-\ln(1-x))]$  frente a  $\ln Q$  para distintas temperaturas, de las pendientes de las rectas se obtiene directamente el parámetro n.

Debido al uso del doble logaritmo en la ecuación de Ozawa, los datos comprendidos entre  $-2 < \ln(-\ln(1-x)) < 1$  que corresponden a fracciones cristalinas entre  $0.1 < x < 0.9$  no son fiables, a causa de las propiedades de la función logarítmica ya que el  $\ln 0$  tiende a  $-\infty$ , de esta manera

la representación gráfica de los datos exagerará el papel de tanto la etapa inicial ( $x \rightarrow 0$ ) como de la final ( $x \rightarrow 1$ ) del proceso de cristalización. Teniendo en cuenta esta problemática, no se han empleado los datos fuera de ese rango para el cálculo de  $n$  a partir de la ecuación de Ozawa.

Existe otro método para el cálculo del parámetro  $n$  en condiciones no isotérmicas desarrollado por Avramov [19,20] que permite el uso de todo el rango de datos sin el problema comentado anteriormente. En este método la fracción cristalina  $x$  se define de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$x(T) = 1 - e^{X(T)/Q^n} \quad (3.9)$$

donde a una temperatura ( $T$ ) dada, el grado de transformación depende de la velocidad de calentamiento ( $Q$ ) a través de una cierta función de temperatura  $X(T)$ . Si representamos  $x(T)$  en función de  $\ln Q$ , la pendiente será máxima cuando  $X(T)/Q^n = 1$ , de tal manera que  $n$  se puede calcular de acuerdo a la ecuación:

$$n = \frac{e}{\ln Q_2 - \ln Q_1} \quad (3.10)$$

El cálculo del parámetro  $n$  fue realizado de acuerdo a los dos métodos descritos. Previamente hay que calcular la fracción cristalina a una temperatura dada en función de las áreas parciales de los picos obtenidos por ATD, de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$x = \frac{S(T)}{S_o} \quad (3.11)$$

donde  $S_o$  es el área total del pico obtenido a una determinada velocidad de calentamiento y  $S(T)$  es el área del pico a una temperatura dada. La Figura 3.13 muestra gráficamente el método para el cálculo de la fracción cristalina  $x$ .

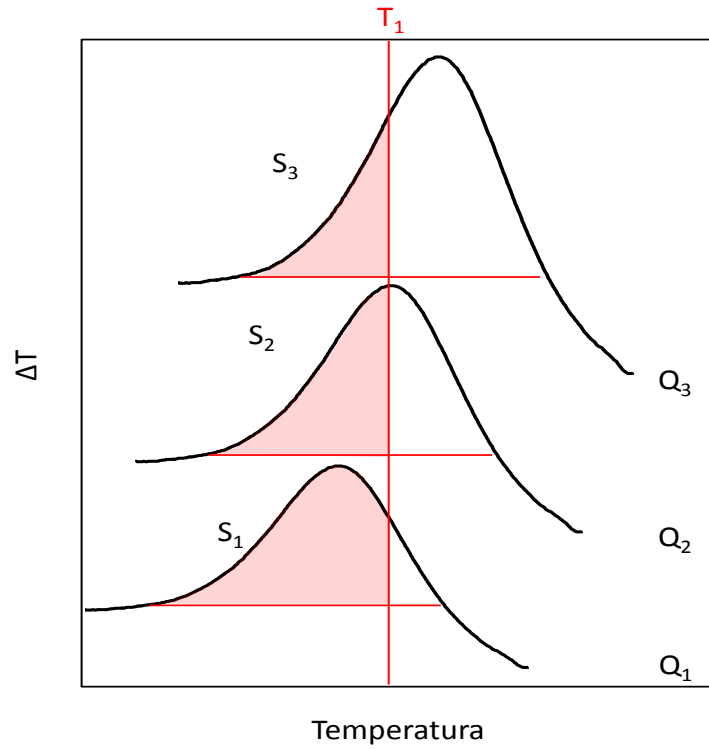


Figura 3.13 Método gráfico para el cálculo de la fracción en volumen cristalizada ( $x$ ) a una temperatura dada a partir de picos de cristalización.

- Energía de activación de la cristalización ( $E_a$ ) y mecanismo de cristalización.

Las expresiones para el cálculo de la energía de activación surgen a partir de la ecuación 3.6. En función de los distintos crecimientos cristalinos supuestos estas expresiones varían. Si el crecimiento cristalino ocurre a partir de un número de núcleos constante que no cambia con el calentamiento, las ecuaciones apropiadas para el cálculo de la energía de activación [21] son: Kissinger, Takhor y Augis-Bennett; designadas como KTAB a lo largo de esta tesis.

$$\ln\left(\frac{Q}{T_p^2}\right) = -\frac{E_a}{RT_p} + C \quad (3.12)$$

$$\ln Q = -\frac{E_a}{RT_p} + C' \quad (3.13)$$

$$\ln\left(\frac{Q}{T_p - T_o}\right) = -\frac{E_a}{RT_p} + C'' \quad (3.14)$$

donde  $Q$  es la velocidad de calentamiento,  $T_p$  la temperatura del pico de cristalización,  $T_o$  la temperatura inicial,  $R$  la constante de los gases,  $E_a$  la energía de activación y  $C$ ,  $C'$  y  $C''$  constantes.



Si los núcleos cristalinos se forman durante el calentamiento se emplea la ecuación de Marseglia [22]:

$$\ln\left(\frac{Q}{T_p}\right) = -\frac{E_a}{nRT_p} \quad (3.15)$$

siendo  $n$  el parámetro de Avrami. La  $E_a$  obtenida a partir de esta ecuación es substituida en la ecuación de Matusita [23] de la que se extrae el valor de  $m$  de acuerdo a la siguiente expresión:

$$\ln\left(\frac{Q^n}{T_p^2}\right) = -\frac{mE_a}{RT_p} + C''' \quad (3.16)$$

donde  $m$  representa la dimensionalidad del crecimiento de cristalino y  $C'''$  es una constante. El uso de unas u otras ecuaciones viene dado por las siguientes relaciones:

- **$n = m$**  cuando la cristalización transcurre a partir de un número fijo de núcleos y este número es independiente de la velocidad de calentamiento o en el caso de cristalización predominantemente superficial ( $n=m=1$ ). **Ecuaciones KTAB.**
- **$m = n-1$**  cuando la nucleación transcurre durante el calentamiento y el número de núcleos es inversamente proporcional a la velocidad de calentamiento. **Ecuación Marseglia.**

Una vez conocidos los parámetros  $n$ ,  $m$  y teniendo en cuenta la clasificación de Donald [24] se puede determinar el mecanismo de cristalización del vidrio, de acuerdo a los mecanismos resumidos en la Tabla 3.5.

Si el mecanismo predominante es el superficial con  $n = m = 1$ , la ecuación de Matusita (3.16) se reduce a la ecuación de Kissinger (3.12) y es esta última ecuación la que proporciona el valor de la energía de activación.

Tabla 3.5 Valores de  $n$  y  $m$  para la determinación del mecanismo de cristalización [24].

Número de núcleos		Mecanismos Cristalización	$n$	$m$
Constante	Independiente de $Q$	Volumen, 3D	3	3
		Volumen, 2D	2	2
		Volumen, 1D	1	1
		Volumen, 3D, controlado por difusión	1.5	1.5
		Volumen, 2D, controlado por difusión	1	1
		Volumen, 1D, controlado por difusión	0.5	0.5
Creciente	Inversamente proporcional a $Q$	Volumen, 3D	4	3
		Volumen, 2D	3	2
		Volumen, 1D	2	1
		Volumen, 3D, controlado por difusión	2.5	1.5
		Volumen, 2D, controlado por difusión	2	1
		Volumen, 1D, controlado por difusión	1.5	0.5
		Superficial	1	1

\*los mecanismos controlados por difusión tienen una velocidad de crecimiento cristalino proporcional a  $t^{-0.5}$ .

### 3.5.6 Viscosimetría

La viscosidad se define como la resistencia interna de un fluido a ser deformado por un esfuerzo de cizallamiento. Para el cálculo de viscosidad se han empleado distintas técnicas. Para la determinación de las curvas viscosidad-temperatura de los vidrios se ha empleado el método de rotación para la zona de baja viscosidad ( $\eta < 10^4$  dPa·s) (alta temperatura) y el método de flexión de barras o “beam-bending” para la zona de alta viscosidad ( $\eta : 10^{13} - 10^9$  dPa·s) (baja temperatura). En el caso de los vitrocerámicos además de la técnica de flexión de barras se empleó también la viscosimetría de placas paralelas.

#### - Viscosimetría de Rotación

Esta técnica está basada en la medida de la fuerza de cizalla necesaria para provocar el fluido del material a una determinada velocidad de giro. El vidrio se introduce en un crisol cilíndrico de platino que permanece inmóvil, dentro del crisol gira la varilla redonda también de platino que es la que imprime el movimiento al fundido. La Figura 3.14 muestra el esquema típico de un viscosímetro de rotación de alta temperatura.

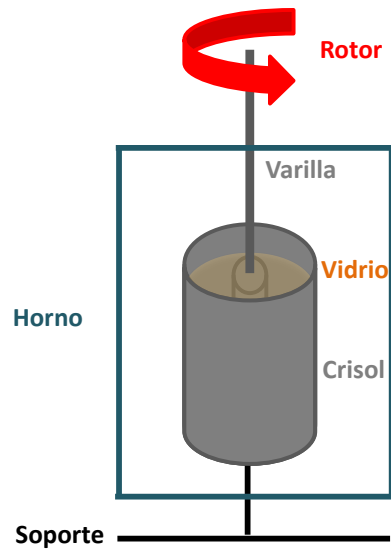


Figura 3.14 Diagrama de un viscosímetro de rotación cilíndrico de alta temperatura.

El valor de la viscosidad se obtiene directamente del software del equipo, de acuerdo con la expresión:

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (3.17)$$

donde  $\eta$  es la viscosidad (en Pa.s),  $\tau$  es la tensión de cizalla (en N/m<sup>2</sup>) y  $\dot{\gamma}$  es la velocidad de cizalla (en s<sup>-1</sup>).

Para la realización de estas medidas se empleó un viscosímetro de alta temperatura Haake con un sensor ME 1700 (Haake) de acuerdo a la normativa descrita dentro de la norma ISO 7884-2 [25]. Este equipo mide en un rango de temperaturas entre 800 y 1600°C con un error en la temperatura de  $\pm 1^\circ\text{C}$ . Se empleó un crisol de medida de Pt/Rh relleno 3/4 partes de su volumen con el vidrio a medir. Antes de cada medida la temperatura se estabilizó durante 15-20 min. Los rangos de velocidad de rotación elegidos estuvieron entre 5-20 rpm durante 15 min y el intervalo de temperaturas empleadas fue 975-1350°C. A cada temperatura se realizan tres medidas a velocidades de rotación distintas, el valor de viscosidad a esa temperatura se extrae de la media de los mismos.

#### - Flexión de barras o “Beam-bending”

Esta técnica se basa en la medida de la velocidad de flexión de barras del material en función de la carga y temperatura aplicada a lo largo del tiempo. La barra previamente mecanizada a unas dimensiones aproximadas de 50 x 5 x 5 mm se coloca en un soporte de sílice de tres

puntas, sobre la punta superior se coloca la carga (10-200 g) que provocará la deformación de la muestra a alta temperatura. Las medidas se han realizado de acuerdo a la norma ISO 7884-4 [26], calculándose la viscosidad de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\eta = 68.1 \frac{I_S^3 w}{I_c b} \quad (3.18)$$

Donde  $I_S$  es la separación entre los soportes o span (en mm),  $w$  es la carga (en g),  $I_c$  es el momento de inercia de la sección transversal de la muestra (en  $\text{mm}^4$ ) y  $b$  la velocidad de flexión (en mm/s). La Figura 3.15 muestra el esquema de un viscosímetro de flexión de barras (A) y la posición de la barra de vidrio durante la medida (B).

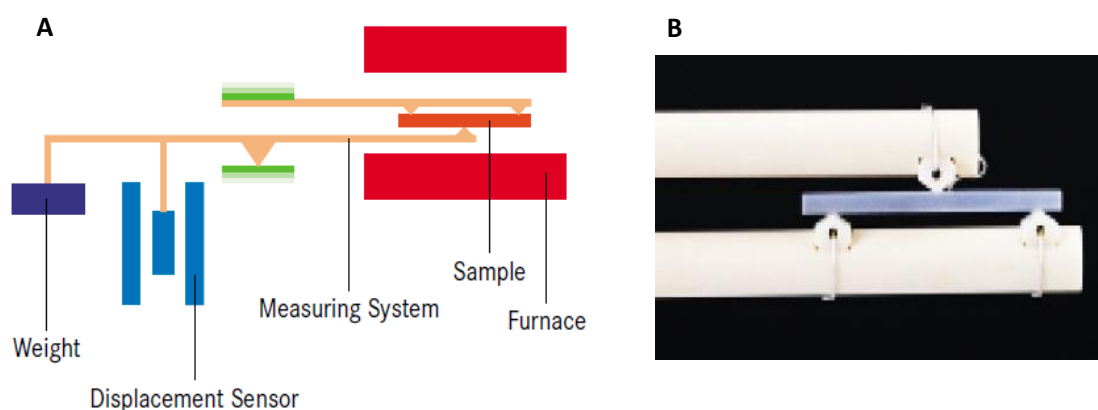


Figura 3.15 A) Configuración de equipo de flexión de barras y B) disposición de la barra de vidrio durante la medida.

Para la realización de estas medidas se empleó un viscosímetro VIS401 (Bähr Thermoanalyse) en una configuración de 3 puntas con una separación de 40 mm entre las dos puntas inferiores, con una deflexión máxima de 2 mm y una resolución de desplazamiento y temperatura de  $\pm 0.1 \mu\text{m}$  y  $\pm 0.1^\circ\text{C}$ , respectivamente. Las muestras caracterizadas por esta técnica fueron barras rectangulares de vidrios y vitrocerámicos con unas dimensiones  $\sim 45 \times 4 \times 3 \text{ mm}$ . Las barras de vitrocerámico se obtuvieron mediante prensado uniaxial del polvo de vidrio y posterior tratamiento térmico durante 24 y 100 h a  $800^\circ\text{C}$  para la composición 7.5B(Ba) y  $750^\circ\text{C}$  para la composición 10B(Sr). Las medidas se realizaron aplicando una carga constante entre 10 y 200 g empleando rampas de calentamiento de  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  desde temperatura ambiente hasta la deformación de la muestra.

### - Viscosimetría de placas paralelas (parallel plate)

Esta técnica permite medidas de viscosidad en el rango  $\eta$ :  $10^{11}$ -  $10^5$  dPa·s. Los principios de esta viscosimetría han sido descritos por Dienes [27], Gent [28], Fontana [29], and Varshneya [30]. El protocolo de medida se encuentra recogido en la norma ASTM C1351 [31]. La técnica se basa en la variación de la altura de muestras cilíndricas del material a ensayar en función de la carga uniaxial y temperatura aplicada a lo largo del tiempo. Las muestras cilíndricas deben ser planoparalelas para un correcto contacto del sistema de carga, dos placas de un material inerte como alúmina o zirconia se colocan entre la muestra y el soporte para proteger el soporte experimental. Esta técnica asume que la muestra se comporta como un fluido newtoniano (no variando su viscosidad en función de la velocidad de cizalla) y una velocidad cizalla constante a lo largo de la muestra. Teniendo en cuenta dichos supuestos la viscosidad se puede calcular de acuerdo a la ecuación [31]:

$$\eta = \frac{2\pi Mgh^5}{3V \frac{dh}{dt} (2\pi h^3 + V) (1 + \alpha \Delta T)} \quad (3.19)$$

donde M es la carga aplicada (en g), g es la aceleración de la gravedad (en  $m/s^2$ ), h es la altura de la muestra (en m), V es el volumen de la muestra ( $m^3$ ),  $dh/dt$  es la velocidad de deformación (m/s),  $\alpha$  es el coeficiente de expansión lineal del material ensayado y  $\Delta T$  la variación de temperatura respecto de la inicial. La Figura 3.16 muestra el diagrama de funcionamiento del equipo empleado para estas medidas (A) y la configuración experimental de las muestras cilíndricas durante la medida (B).

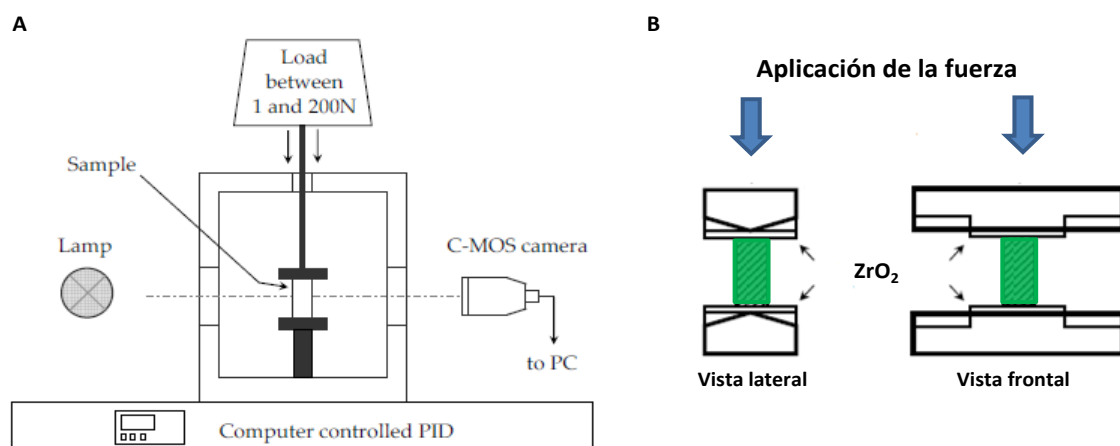


Figura 3.16 A) Diagrama del equipo de medida empleado para la medida de viscosidad de placas paralelas y B) configuración experimental de las muestras cilíndricas durante la medida [32].

Estas medidas se llevaron a cabo empleando un equipo TOMMI plus (Fraunhofer-Institut für Silicatforschung ISC) disponible en el IEK-1 (Forschungszentrum Jülich), es un sistema de medida termo-óptico con un horno eléctrico, una cámara y una lámpara acoplados que permite registrar cambios en las dimensiones de la muestra con la temperatura mediante contraste con una resolución de 0.4  $\mu\text{m}$ . Este equipo tiene también acoplado una célula uniaxial de tracción-compresión que permite aplicar fuerzas entre -1 y 200 N.

Solo se determinó la viscosidad de vitrocerámicos mediante esta técnica. Las muestras vitrocerámicas empleadas fueron pastillas cilíndricas de  $\sim 7 \times 7 \text{ mm}$ , preparadas mediante prensado uniaxial y posterior tratamiento térmico durante 24 y 100 h a 800°C para la composición 7.5B(Ba) y a 750°C para la composición 10B(Sr). Las medidas se realizaron bajo una carga constante de 50 N empleando rampas de calentamiento de 2°C/min desde temperatura ambiente hasta la deformación de la muestra.

#### *Ajustes de las curvas viscosidad-temperatura.*

Los ajustes de los datos de viscosidad mediante modelos permiten conocer los datos de viscosidad dentro del rango de viscosidades entre  $10^4$ - $10^9 \text{ dPa.s}$  con la suficiente precisión, ya que es un rango de viscosidades en las cuales es difícil medir la viscosidad experimentalmente debido a la posible cristalización de los vidrios. Este rango de viscosidades tiene especial interés para los sellos ya que las temperaturas de sellado de este tipo de materiales se encuentra en el rango de temperaturas que corresponde con esas viscosidades (típicamente entre 800-950°C).

Los ajustes de viscosidad se han llevado a cabo mediante dos modelos, empleando la ecuación Vogel–Fulcher–Tamman (VFT) [33–35], que es el modelo más conocido y empleado, este modelo viene descrito por la expresión:

$$\log \eta (T) = A_{VFT} + \frac{B_{VFT}}{T - T_0} \quad (3.20)$$

A partir del ajuste de esta ecuación se obtienen los parámetros  $A_{VFT}$ ,  $B_{VFT}$  y  $T_0$ .

El otro modelo empleado fue el de Mauro-Yue-Ellison-Gupta-Allan (MYEGA) [36] que describe la expresión:

$$\log \eta (T) = A_{MYEGA} + \frac{K}{T} \exp \left( \frac{C}{T} \right) \quad (3.21)$$

A partir de esta ecuación se obtienen los parámetros  $A_{MYEGA}$ ,  $B_{MYEGA}$  y  $K$ .

**Fragilidad cinética (m) y energía de activación (E<sub>a</sub>)**

El concepto de fragilidad cinética fue descrito por Angell [37], que relaciona la variación de la viscosidad de un vidrio en función de su temperatura reducida ( $T_r = T_g/T$ ) de acuerdo a la ecuación:

$$m = \left. \frac{d(\log \eta)}{d\left(\frac{T_g}{T}\right)} \right|_{T=T_g} \quad (3.22)$$

De acuerdo a este parámetro Angell clasifica los vidrios en función de la variación que presente la viscosidad con la temperatura en el intervalo de transición. De tal manera que cuanto menor sea el valor de m más fuertes serán considerados los vidrios y presentarán menor variación de su viscosidad con la temperatura, en contraposición, a mayor valor de m mayor variación de la viscosidad con la temperatura considerando los vidrios como frágiles.

La inclusión del término de fragilidad (m) en los modelos de viscosidad presentados anteriormente (3.20 y 3.21) permiten la obtención directa a partir del ajuste de parámetros como la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), la fragilidad cinética de Angell (m) y la viscosidad a temperatura infinita ( $\eta_\infty$ ) [36] de acuerdo a las siguientes expresiones:

$$\log \eta(T) = \log \eta_\infty + \frac{(13 - \log \eta_\infty)^2}{m\left(\frac{T}{T_g} - 1\right) + (13 - \log \eta_\infty)} \quad (3.23)$$

$$\log \eta(T) = \log \eta_\infty + (13 - \log \eta_\infty) \left(\frac{T_g}{T}\right) \exp\left(\frac{m}{13 - \log \eta_\infty}\right) \left(\frac{T_g}{T} - 1\right) \quad (3.24)$$

El valor de 13 corresponde con la viscosidad de  $T_g$  en dPa.s.

Otro parámetro que ayuda a conocer la estabilidad del vidrio frente a la temperatura es la relación de Doremus ( $R_D$ ) [38,39], que relaciona la fragilidad en función de la relación entre las energías de activación de flujo viscoso en el intervalo de alta viscosidad (baja temperatura) ( $Q_H$ ) y baja viscosidad (alta temperatura) ( $Q_L$ ):

$$R_D = \frac{Q_H}{Q_L} \quad (3.25)$$

Cuanto mayor sea el valor de  $R_D$  mayor será la fragilidad del vidrio, tomándose como referencia el valor de  $R_D$  de 1.42 para la sílice [40] y de 2.16 para un vidrio de ventana [41].

Las energías de activación [42] de cada intervalo de viscosidades se calculan a partir del ajuste lineal de los datos de viscosidad de acuerdo a una dependencia tipo Arrhenius, ya que el flujo viscoso es un proceso activado térmicamente:

$$\eta = \eta_o e^{E_a/RT} \quad (3.26)$$

donde  $E_a$  es la energía de activación (en kJ/mol),  $R$  la constante de gases ideales y  $\eta_o$  el factor pre-exponencial. Tomando  $\ln$  en la expresión 3.26 se obtiene la expresión 3.27 que se puede ajustar mediante regresión lineal obteniéndose una pendiente igual a  $E_a/R$ .

$$\ln \eta = \ln \eta_o + \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \quad (3.27)$$

El cálculo de la energía de activación de todo el intervalo de temperaturas se realizó a partir de la curva obtenida mediante el modelo de MYEGA (3.24) ya que fue el mejor ajuste obtenido, y posteriormente aplicando la ecuación 3.26.

### 3.5.7 Difracción de rayos X (DRX) y Difracción de rayos X a alta temperatura (DRXAT)

Esta técnica se basa en la interacción de un haz de rayos X con una determinada longitud de onda sobre una muestra sólida, cuando la muestra posee una estructura ordenada de sus átomos es cuando se produce el fenómeno de difracción del haz de rayos X. Para que la difracción del haz sea constructiva debe cumplir la ley de Bragg, que relaciona la longitud de onda de los rayos X con la distancia interatómica ( $d$ ) y el ángulo de incidencia del haz difractado ( $\theta$ ) de acuerdo a la Figura 3.17.

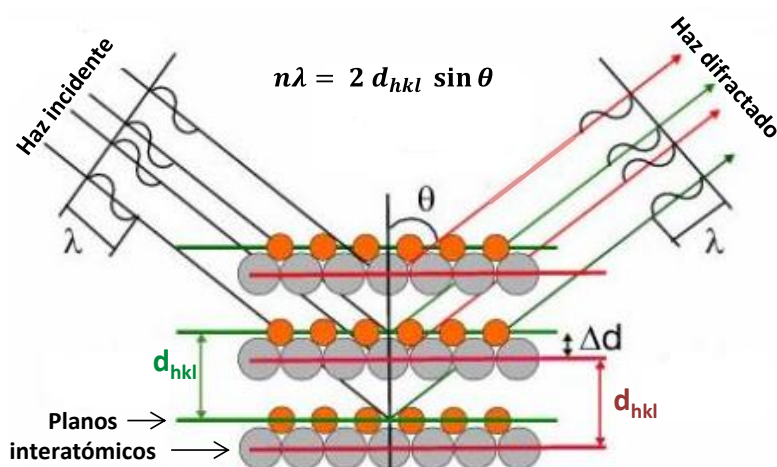


Figura 3.17 Difracción de rayos X de un cristal de acuerdo a la ley de Bragg.



Mediante el difractograma obtenido se pueden identificar las fases cristalinas, ya que cada compuesto tiene un conjunto de picos y posiciones  $2\theta$  características.

Para las medidas realizadas a temperatura ambiente se empleó un difractómetro BRUKER D8 Advance con radiación monocromática  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ). Empleando un barrido entre  $10-70^\circ$  ( $2\theta$ ) con un paso de  $0.02^\circ$  y tiempo de acumulación de 2 s por paso. Todas las muestras analizadas con este barrido y en este equipo se molieron a un tamaño de partícula  $< 63 \mu\text{m}$ .

Para las medidas a alta temperatura se empleó un difractómetro Rigaku modelo Ultima IV (Tokio, Japón) equipado con un horno, se empleó también radiación monocromática  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ), disponible en el Departamento de Física de la Universidade Estadual de Ponta Grossa (Brasil). El barrido seleccionado fue  $10-70^\circ$  ( $2\theta$ ) con un paso de  $0.02^\circ$ . Las muestras fueron calentadas empleando siempre una velocidad de calentamiento de  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  a distintas temperaturas entre  $40$  y  $1000^\circ\text{C}$  dependiendo de la composición y el experimento. Los difractogramas se adquirieron a distintas velocidades de  $7$ ,  $2$  o  $0.5^\circ/\text{min}$ . A temperaturas intermedias la temperatura se estabilizó durante 15 min antes de iniciar el barrido de DRX y se mantuvo hasta la finalización del mismo.

Para la composición 7.5B(Ba) se emplearon dos tratamientos térmicos:

- Desde temperatura ambiente a  $800^\circ\text{C}$  durante 24h para dos tamaños de partícula distintos:  $80-20 \mu\text{m}$  y fino ( $D(v,0.5) \sim 13 \mu\text{m}$ ).
- Desde temperatura ambiente a  $1000^\circ\text{C}$  durante 10 min y posterior disminución a  $800^\circ\text{C}$  durante 24h para dos tamaños de partícula:  $80-20 \mu\text{m}$  y fino ( $D(v,0.5) \sim 13 \mu\text{m}$ ).

Para la composición 10B(Sr) se emplearon tres tratamientos térmicos:

- Desde temperatura ambiente a  $800^\circ\text{C}$  durante 24h para dos tamaños de partícula distintos:  $< 63 \mu\text{m}$  y fino ( $D(v,0.5) \sim 13 \mu\text{m}$ ).
- Desde temperatura ambiente a  $850^\circ\text{C}$  durante 10 h para el tamaño de partícula y fino ( $D(v,0.5) \sim 13 \mu\text{m}$ ).

La identificación de fases cristalinas de los vitrocerámicos se ha realizado empleando la base de datos PDF2 y el programa DIFFRACplus EVA.

### 3.5.8 Refinamiento Rietveld

Esta técnica se basa en que la intensidad de los picos de difracción de un cristal es proporcional a la concentración de ese cristal [43]. El refinamiento consiste en determinar, a través del método de mínimos cuadrados, los valores de los parámetros del modelo que proporcionen la menor diferencia entre el difractograma observado y el calculado [44]. Para poder realizar el refinamiento se debe introducir un patrón en concentración conocida, esta concentración se ajusta de tal manera que el pico más intenso (número de cuentas) del patrón coincida aproximadamente con el pico más intenso del difractograma a refinar [45], además el pico de difracción principal del patrón seleccionado no debe superponerse con los picos de la muestra a analizar. Cuando el material a analizar tiene múltiples fases se deben aplicar correcciones debido a los efectos de micro-absorción [44].

El refinamiento se ha realizado de acuerdo al procedimiento descrito por Orhac y col. [44]. Primero se resta el fondo amorfo del difractograma original. A continuación se define el perfil de los picos de todas las fases presentes en el difractograma incluido el patrón interno, entre los aspectos a definir están los parámetros de red, el grupo espacial, las posiciones atómicas, coeficientes de agitación térmica, factores de ocupación y coeficientes de micro-absorción. Por último se refinan todos estos parámetros para obtener un difractograma que difiera en lo menos posible al obtenido experimentalmente. A partir del refinamiento se obtiene el factor de escala  $S$  que representa la intensidad difractada por cada fase cristalina, este parámetro expresa la cantidad de fase  $\varphi$  en la muestra:

$$S_{\varphi} = \left( \frac{C}{\bar{\mu}} \right) \left[ \frac{W_{\varphi}}{(ZMV)_{\varphi}} \right] \quad (3.28)$$

donde  $W_{\varphi}$  es la fracción en peso de la fase  $\varphi$  con peso molecular  $M_{\varphi}$ ,  $Z_{\varphi}$  es el número de moléculas en la celda unidad con volumen  $V_{\varphi}$ ,  $\bar{\mu}$  es el coeficiente de micro-absorción de la mezcla (obtenido a partir de una media ponderada de los coeficientes de absorción lineales de cada fase) y  $C$  es una constante experimental. Si se asume que la muestra está totalmente cristalizada, la suma de las fracciones en peso de todas las fases se iguala a 1 y se puede calcular la relación entre las fases de acuerdo a la relación:

$$W_{\varphi} = \frac{S_{\varphi}(ZMV)_{\varphi}}{\sum_{i=1}^n S_i(ZMV)_i} \quad (3.29)$$

De tal manera que  $(W_{\varphi})_x$  es el porcentaje en peso observado por DRX,  $(W_{\varphi})_{real}$  es la fracción en peso de la fase cristalina y  $(W_{\varphi})_{raw}$  es la fracción en peso en la muestra. La fracción en peso

observada por DRX  $((W_\varphi)_x)$  debe ser corregida para tener en cuenta la presencia de la fase amorfa:

$$(W_\varphi)_{real} = \frac{(W_\varphi)_x (W_s)_{real}}{(W_s)_x} \quad (3.30)$$

donde  $(W_s)_x$  es el porcentaje en peso observado por DRX del estándar y  $(W_s)_{real}$  es la fracción en peso del estándar. Por último, se requiere una corrección para restar la contribución del estándar y finalmente obtener la fracción en peso de fase  $(W_\varphi)_{raw}$ :

$$(W_\varphi)_{raw} = \frac{(W_\varphi)_{real}}{[1 - (W_s)_{real}]} \quad (3.31)$$

Los barridos para realizar el refinamiento de las fases se realizaron en un difractómetro BRUKER D8 Advance con radiación monocromática  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ). Empleando un barrido entre  $10\text{-}100^\circ$  ( $2\theta$ ) con un paso de  $0.02^\circ$  y tiempo de acumulación de 1.5 s por paso con rotación de la muestra. Todas las muestras analizadas con este barrido y en este equipo se molieron a un tamaño de partícula  $< 20 \text{ }\mu\text{m}$  ( $D(v,0.5) = 14.55 \text{ }\mu\text{m}$ ). Para la composición 7.5B(Ba) se empleó un patrón de  $\text{TiO}_2$  (Anatasa) con tamaño de partícula  $D(v,0.5) = 0.67 \text{ }\mu\text{m}$ . La cantidad de  $\text{TiO}_2$  añadida al vitrocerámico de 24 h de la composición 7.5B(Ba) fue de 21% en peso. Para el refinamiento se ha utilizado el programa FULLPROF [46]. La Tabla 3.6 resume los parámetros empleados para el refinamiento Rietveld.

Tabla 3.6 Parámetros empleados para el refinamiento Rietveld.

Fases Cristalinas	Grupo Espacial de simetría	Parámetros de red	Densidad ( $\text{g/cm}^3$ )	$\bar{\mu}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Tamaño de partícula $D(50)$ ( $\mu\text{m}$ )
$\text{BaMg}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ [47]	<i>Monoclínico, C2/c</i>	$a=7.24553 \text{ \AA}$ $b=12.71376 \text{ \AA}$ $c=13.74813 \text{ \AA}$ $\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta=90.2107^\circ$	3.71	563.1	-
$\text{BaSi}_2\text{O}_5$	<i>Ortorrómbico, Pmnb</i>	$a=7.69220 \text{ \AA}$ $b=13.52500 \text{ \AA}$ $c=4.63360 \text{ \AA}$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	3.79	708.9	-
$\text{TiO}_2$ (Anatasa)	Tetragonal, $I4_1/amd$	$a=b=3.7852 \text{ \AA}$ $c=9.5139 \text{ \AA}$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	3.90	496	0.67

### 3.5.9 Resonancia magnética nuclear con rotación en el ángulo mágico (RMN-MAS)

Esta técnica se basa en las interacciones entre el momento magnético dipolar ( $\mu$ ) de un núcleo atómico y un campo magnético externo, los núcleos deben poseer número cuántico de espín ( $I$ ) distinto de cero para que sean activos en esta técnica [48]. El momento magnético dipolar viene descrito por la siguiente expresión:

$$\mu = \gamma P \quad (3.32)$$

donde  $\gamma$  es la razón giromagnética del núcleo y  $P$  su momento angular.

Cuando el núcleo interacciona con un campo magnético externo ( $B_0$ ) se produce un desdoblamiento de los niveles energéticos denominado efecto Zeeman, debido a que el momento magnético dipolar sólo puede tomar determinadas orientaciones establecidas por el número cuántico de espín ( $2I+1$  posibles niveles energéticos). La distancia entre los niveles energéticos desdoblados viene dada por la ecuación:

$$E = \gamma \hbar B_0 \quad (3.33)$$

donde  $\hbar$  es la constante de Planck. Adicionalmente a la perturbación del campo magnético, se aplica una frecuencia de resonancia distinta para cada átomo denominada frecuencia de Larmor ( $\nu_0$ ) para producir transiciones permitidas entre niveles energéticos adyacentes:

$$\nu_0 = \frac{\gamma}{2\pi} B_0 \quad (3.34)$$

De esta manera se produce una diferencia de población entre los niveles energéticos, provocándose una magnetización transversal:

$$M_0 = \chi B_0 \quad (3.35)$$

donde  $\chi$  es la susceptibilidad magnética. Después de la perturbación la muestra recupera su equilibrio emitiendo una señal de resonancia llamada decaimiento libre o inducido (Free Induction Decay, FID) que se transforma de una señal dependiente del tiempo a otra dependiente de la frecuencia mediante la transformada de Fourier.

Esta técnica además de permitir diferenciar señales producidas por diferentes núcleos, facilita distinguir un núcleo en función a su entorno químico. El entorno químico viene determinado por los enlaces químicos que rodean al núcleo y la distribución de electrones, viéndose apantallado el campo magnético aplicado de acuerdo a la expresión:

$$B_{local} = B_o(1 - \sigma) \quad (3.36)$$

donde  $\sigma$  es la constante de apantallamiento característica de cada núcleo y cada entorno químico. Este apantallamiento provoca un desplazamiento químico calculado en partes por millón (ppm) que se define conforme a la siguiente ecuación:

$$\delta(ppm) = \frac{\nu - \nu_{ref}}{\nu_{ref}} \cdot 10^6 \quad (3.37)$$

donde  $\nu$  es la frecuencia de resonancia del núcleo y  $\nu_{ref}$  es la frecuencia de referencia frente a la que se realiza el experimento.

#### Giro al ángulo mágico o “Magic Angle Spinning”

Los materiales sólidos con posiciones fijas, presentan interacciones dipolares heteronucleares que provocan un ensanchamiento en los espectros de RMN. Con el objetivo de eliminar o minimizar este tipo de interacciones se realiza el giro al ángulo mágico que consiste en rotar la muestra sobre un eje con un ángulo de inclinación de  $54.74^\circ$  (donde  $\cos^2\theta_m = 1/3$ ) respecto al campo magnético externo [49]. Esta rotación en ángulo también ayuda a disminuir los efectos del acoplamiento dipolar homonuclear y a estrechar las líneas de núcleos cuadrupolares.

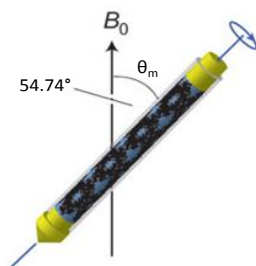


Figura 3.18 Giro al ángulo mágico o magic angle spinning (MAS) [50].

Los espectros de  $^{11}\text{B}$  MAS RMN se realizaron en un equipo Bruker AV-400-WB (400 MHz, 9.4 T) equipado con una sonda de 2.5 mm de doble canal. La frecuencia del  $^{11}\text{B}$  en este campo es de 128 MHz. El ancho espectral se fijó en 100 kHz, se utilizó un pulso de  $15^\circ$  a 100 kHz. Se empleó 20 kHz como velocidad de giro. Como referencia primaria se empleó  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  ( $\sim 0$  ppm).

Las condiciones de adquisición variaron ligeramente, para los espectros presentados en los capítulos 5, 6 y 9 donde se empleó un pulso de  $0.35 \mu\text{s}$  y un tiempo de relajación de 1 s, acumulándose 4096 barridos. Para la cuantificación del boro realizada en el capítulo 5 se emplearon mezclas de polvo vítreo de  $\text{B}_2\text{O}_3$  y NaCl de concentración conocida, obteniéndose

las señales de RMN de  $^{11}\text{B}$  de estas mezclas para la realización de una curva de calibración. Estableciéndose el área de la señal de  $^{11}\text{B}$ -RMN del vidrio de  $\text{B}_2\text{O}_3$  puro como la referencia para el 100% de contenido de boro.

Para los espectros presentados en el capítulo 6 y 9 las condiciones experimentales fueron: pulso de  $0.4\ \mu\text{s}$ , tiempo de relajación de 3 s y 1024 acumulaciones.

Para el ajuste de los espectros de RMN se empleó el programa dmfit [51]. El error en el desplazamiento químico isotrópico fue de  $\pm 1\ \text{ppm}$  y en las áreas relativas y % relativos de  $\pm 1\%$ . Los parámetros empleados en el programa de ajuste para las unidades  $\text{BO}_3$  se resumen en la Tabla 3.7.

Tabla 3.7 Parámetros empleados para los ajustes de los espectros de  $^{11}\text{B}$ -RMN.

Composición	$\text{BO}_{3\text{S}}$		$\text{BO}_{3\text{A}}$	
	$Q_{\text{cc}}$ (MHz)	$\eta$	$Q_{\text{cc}}$ (MHz)	$\eta$
15B(Ba)	2.63-2.80	0.38-0.27	1.99-2.27	0.81-0.73
Zn-15B(Ba)	2.64-2.94	0.37-0.29	1.97-2.11	0.84-0.70
7.5B(Ba)	2.58-2.64	0.48-0.26	1.91-2.17	0.88-0.70
10B(Sr)	2.80-2.67	0.33-0.26	2.10-2.28	0.85-0.58

### 3.5.10 Preparación metalográfica de las muestras

Para el estudio de las microestructuras de las muestras es necesario el pulido de las mismas. Con el objetivo de facilitar la manipulación de las muestras durante esta labor, las muestras fueron embutidas en resina epoxy con un tiempo de curado de 24 h. Posteriormente se realiza un corte hacia la mitad de la muestra embutida para observar la parte central de la misma. A continuación se pule la superficie con ayuda de una pulidora automática modelo Phoenix 4000 (Buehler) en la que se puede seleccionar la presión y velocidad de giro a aplicar en función de la dureza de la muestra a pulir. En todos los casos el pulido se realizó empleando líquido refrigerante para prevenir posibles daños en la muestra. El proceso de pulido comienza con el uso de papel de SiC con granulometría decreciente: P1200, P2500 y P4000. Después se continúa el pulido con la ayuda de suspensiones de partículas de diamante de tamaños también decrecientes: 6, 3 y  $1\ \mu\text{m}$ . En algunos casos, especialmente en el pulido de vidrios, se emplea una pasta de cerio antes de limpiar la muestra en etanol y baño de ultrasonidos durante 15 min. Una vez completado el proceso las muestras se secan a temperatura ambiente.

### 3.5.11 Microscopio electrónico de barrido (MEB) y análisis de energía de electrones dispersados (EDX).

La microscopia electrónica de barrido o “scanning electronic microscopy” (MEB o SEM) permite la observación de las muestras a partir de la interacción de un haz de electrones sobre la superficie de la misma. Un haz de electrones de alta energía (1-20 kV) incide sobre la muestra provocando la emisión de electrones secundarios o retrodispersados (con energía < 50 eV) que son recogidos por un detector y se transforman para la obtención de la imagen. La emisión de estos electrones depende del número atómico de los elementos en la muestra, de tal manera que las fases con mayor número atómico (y por lo tanto mayor peso) aparecerán con mayor brillo que las que tengan menor número atómico.

El análisis de energía de electrones dispersados (EDX) se basa también en la interacción de un haz de electrones sobre la superficie de la muestra, pero en este caso la emisión que recoge el detector son rayos X. Cada átomo tiene asociada una emisión con una energía y longitud de onda característica, lo que permite un análisis cualitativo y cuantitativo de la muestra.

Para la investigación de la microestructura de las muestras se emplearon varios microscopios electrónicos además del microscopio óptico. Para la investigación de la superficie de fractura de los materiales y para la obtención de imágenes con bajos aumentos se empleó un MEB de mesa modelo TM-1000 (Hitachi).

Para las medidas con altos aumentos o en los que se quería realizar análisis químico de la composición se empleó un microscopio electrónico de barrido con fuente de emisión de electrones por efecto de campo o FE-SEM (field emission scanning electron microscopy) modelo Mira3 (Tescan) con un espectrómetro acoplado de fluorescencia de rayos X por energía dispersa (EDX) Silicon Drift Detector (SDD) - X-Max<sup>N</sup> de Oxford Instruments, disponible en el Departamento de Física de la Universidade Estadual de Ponta Grossa (Brasil). También se empleó un SEM Cambridge Stereoscan 360 con un espectrómetro EDX de Oxford Instruments, disponible en el ZEA-1 (Forschungszentrum Jülich).

En algunos casos las muestras fueron metalizadas para prevenir la carga eléctrica de la superficie de las muestras debido al carácter aislante de las mismas, los materiales empleados para la metalización fueron oro y platino. El análisis de las imágenes se llevó a cabo mediante el software IMAGE J.

### 3.5.12 Conductividad eléctrica

La técnica seleccionada para la determinación de esta propiedad fue la espectroscopía de impedancia compleja (EIC). Esta técnica se basa en la aplicación de un potencial de corriente alterna sobre un intervalo de frecuencias. La impedancia se define como una magnitud compleja de acuerdo a la siguiente expresión:

$$Z(\omega) = Z' + jZ'' \quad (3.38)$$

donde  $j$  es  $\sqrt{-1} \cong \exp(j\pi/2)$ ,  $Z'$  es la componente real y  $Z''$  la componente imaginaria. La impedancia es una magnitud vectorial, siendo su módulo  $|Z|$ :

$$|Z| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2} \quad (3.39)$$

Los diagramas de Nyquist se obtienen a partir de la representación gráfica de la componente imaginaria  $Z''$  frente a la real  $Z'$ . A partir del ajuste de estos diagramas se obtiene la resistencia del material. La Figura 3.19 muestra la variación de los diagramas de Nyquist con la temperatura, observándose como el material se hace menos resistivo a medida que aumenta la misma.

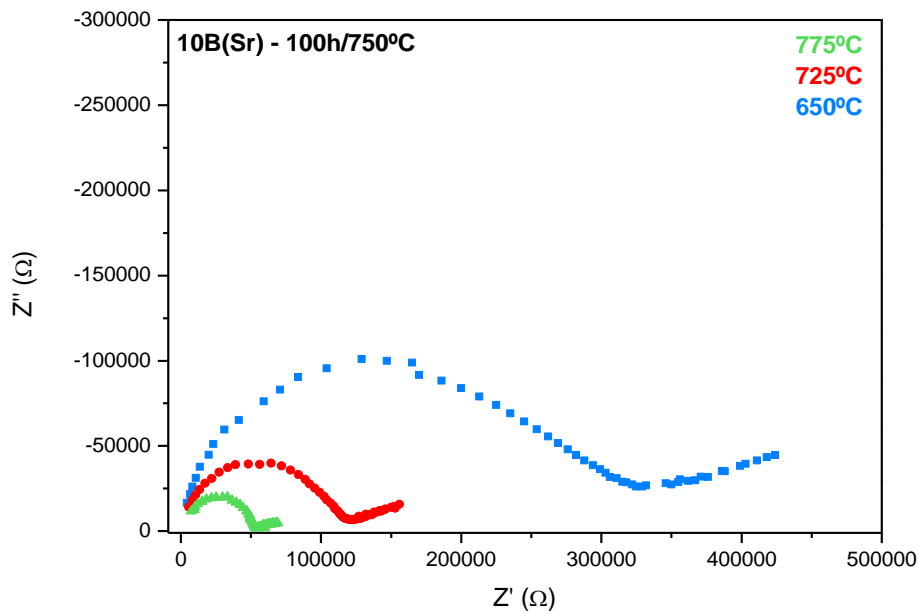


Figura 3.19 Ejemplo de los diagramas de Nyquist obtenidos a 650, 725 y 775°C para el vitrocerámico de la composición 10B(Sr) con 100 h de envejecimiento térmico a 750°C.



Una vez obtenida la resistencia de los materiales en función de la temperatura, se calcula la conductividad teniendo en cuenta las dimensiones de las muestras, de acuerdo a la ecuación:

$$\sigma = \frac{1}{R} \left( \frac{l}{A} \right) \quad (3.40)$$

donde R es la resistencia ( $\Omega$ ), A el área de la muestra ( $m^2$ ) y l el espesor (m). Teniendo en cuenta que la conductividad es un proceso activado térmicamente, la dependencia con la temperatura seguirá una relación tipo Arrhenius:

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} \exp \left( - \frac{E_a}{k_b T} \right) \quad (3.41)$$

donde  $\sigma_0$  es el factor pre-exponencial,  $k_b$  la constante de Boltzmann y  $E_a$  la energía de activación de la conductividad.

Para la caracterización eléctrica se prepararon pastillas cilíndricas mediante prensado uniaxial ( $\sim 100$ MPa, 5min) con diámetro de  $\sim 10$  mm y un espesor de  $\sim 0.3$  mm. Los vitrocerámicos fueron obtenidos empleando una velocidad de calentamiento de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  y aplicando distinto tratamiento térmico en función de las composiciones:

- $800^\circ\text{C}$  durante 100h para las composiciones 7.5B(Ba), 15B(Ba) y Zn-15B(Ba).
- $750^\circ\text{C}$  durante 100h para la composición 10B(Sr).

Después del tratamiento térmico las pastillas se rectificaron a un espesor menor de 2 mm obteniendo dos superficies plano-paralelas las cuales se recubrieron con pintura de platino que actuará como contacto eléctrico. Para la consolidación de la capa de platino las muestras se trataron durante 1 h a  $700^\circ\text{C}$ , empleando una velocidad de calentamiento y enfriamiento de  $1^\circ\text{C}/\text{min}$ .

La conductividad eléctrica de los vitrocerámicos fue determinada empleando un potencióstato Autolab PGStat302N utilizando una amplitud de 250 mV en el rango de frecuencia  $1\text{Hz} \leq f \leq 1\text{MHz}$  en una configuración de dos puntas. Los diagramas de Nyquist dependientes de la temperatura se recogieron en intervalos de  $25^\circ\text{C}$ , en el enfriamiento desde  $850$  a  $575^\circ\text{C}$  empleando una rampa de  $2^\circ\text{C}/\text{min}$ . Las medidas fueron realizadas en tres atmósferas distintas: aire seco, hidrógeno seco y húmedo ( $10\%$   $\text{H}_2/\text{N}_2$ ). En el caso del hidrógeno húmedo el gas fue previamente introducido en un recipiente con agua a temperatura ambiente para obtener un contenido de agua de  $\sim 0.03$  atm.

Los diagramas de Nyquist fueron analizados empleando el programa ZView (Scribner Associates), mediante simulaciones a circuitos RC o RCRC dependiendo de la composición de acuerdo a la Figura 3.20.

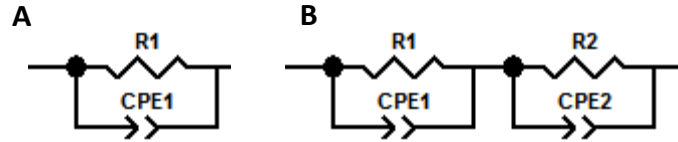


Figura 3.20 Circuitos equivalentes empleados para la simulación de los diagramas de Nyquist. A) Circuito RC y B) Circuito RCRC en serie.

### 3.6 Propiedades mecánicas

#### 3.6.1 Microindentación

La determinación de la dureza y el módulo de Young han sido realizados empleando la técnica de indentación instrumentada, esta técnica se basa en la creación de huellas perpendiculares a la superficie de la muestra aplicando una fuerza determinada durante un tiempo específico. Durante la aplicación de la fuerza se genera una huella irreversible causando la deformación plástica del material, pudiéndose producir grietas en la superficie. Cuando se retira la carga se produce una cierta recuperación elástica del material. Como material indentador se suele usar una punta afilada de diamante o pequeñas esferas.

Para el cálculo de estas dos magnitudes se empleó el método de Oliver y Pharr [52]. Este método se basa en el análisis de la curva de descarga de la indentación donde tiene lugar la recuperación elástica del material (Figura 3.21).

De acuerdo a la Figura 3.21 la rigidez ( $S$ ) es la pendiente máxima de la curva de descarga que viene dada por la ecuación:

$$S_{max} = \frac{dP}{dh} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_r \sqrt{A} \quad (3.42)$$

donde  $E_r$  es el módulo de Young reducido y  $A$  el área de contacto.

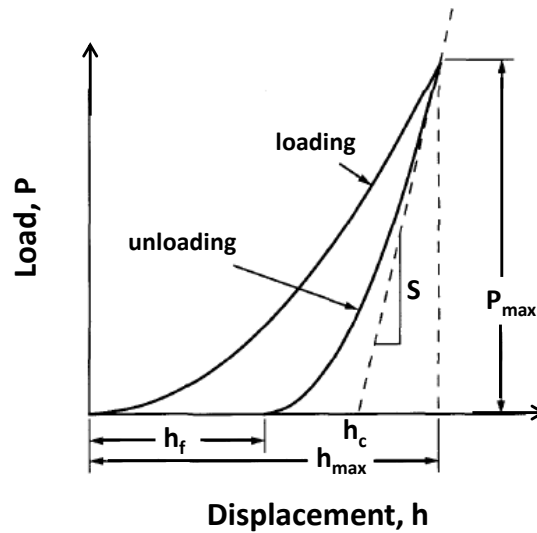


Figura 3.21 Curva carga frente a desplazamiento durante la indentación.

Cuando la fuerza (P) se retira deja una huella en el material de profundidad (h) de acuerdo a la ecuación:

$$P = k (h - h_f)^m \quad (3.43)$$

donde  $(h - h_f)$  es el desplazamiento elástico y  $k$  y  $m$  son constantes. La Figura 3.22 muestra la representación esquemática de la huella de indentación. El área de contacto (A) es función de la calibración del indentador ( $h_c$ ), en caso del uso de una punta Vickers esta relación es:

$$A = 4 \tan^2 68^\circ h_c^2 \cong 24.5 h_c^2 \quad (3.44)$$

Teniendo en cuenta que el indentador Vickers es una pirámide plano-cuadrada, con un ángulo entre el eje de la pirámide y sus caras de  $68^\circ$ . Otro dato importante del indentador que se debe conocer es la constante ( $\epsilon$ ) que es un factor de corrección que depende de la geometría del mismo de acuerdo a la relación:

$$h_c = h_{max} - \epsilon \frac{P}{S} \quad (3.45)$$

La constante  $\epsilon$  para la punta Vickers tiene un valor de 0.72.

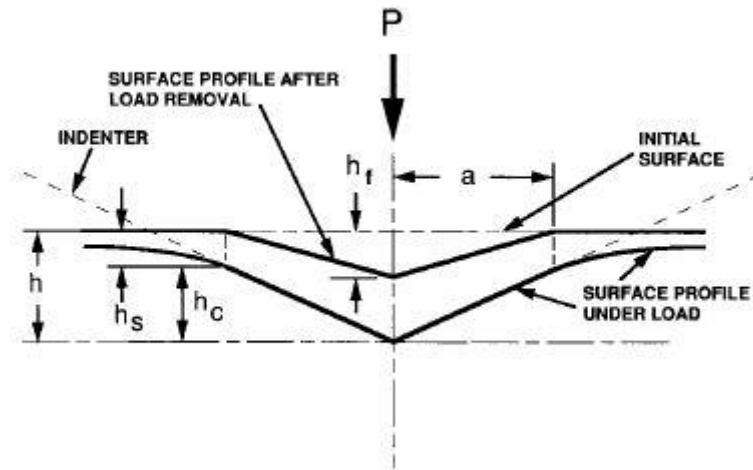


Figura 3.22 Representación esquemática de la huella de indentación.

Una vez conocidos los parámetros del indente se puede calcular el módulo de Young reducido a partir de la ecuación 3.42:

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S_{max}}{\sqrt{A}} \quad (3.46)$$

A partir de  $E_r$  se puede determinar el módulo de Young ( $E$ ) siguiendo la expresión:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \quad (3.47)$$

donde  $\nu$  es el coeficiente de Poisson del material ensayado y  $E_i$  y  $\nu_i$  son el módulo de Young y coeficiente de Poisson del indente.

La dureza ( $H$ ) se define como la resistencia a la deformación plástica localizada. Esta propiedad se ha calculado de acuerdo a la ecuación:

$$H = \frac{P_{max}}{A} \quad (3.48)$$

donde el  $A$  es el área de contacto proyectada obtenida a partir la ecuación 3.44 y  $P_{max}$  la fuerza máxima aplicada. De tal manera que la expresión 3.48 se transforma en la siguiente ecuación:

$$H = \frac{2 \operatorname{sen} 68^\circ P_{max}}{d^2} = 1.854 \frac{P_{max}}{d^2} \quad (3.49)$$

siendo  $d$  la diagonal de la huella producida por el indente.

Cuanto mayor sean estas dos propiedades mayor será la estabilidad mecánica del material y por lo tanto, del sello vitrocerámico. En el caso de la dureza cuanto mayor sea mayor será la resistencia del material a la deformación plástica y en el caso del módulo de Young cuanto

mayor sea mayor será la rigidez del material y por lo tanto más tensiones será capaz de soportar el sello vitrocerámico durante el funcionamiento de la pila.

Las medidas de indentación se realizaron con un indentador modelo APEX-1 (CETR, ahora Brucker) con una punta de diamante tipo Vickers que puede realizar indentaciones en un rango de cargas entre 0.03 y 20 N, con una resolución de fuerza aplicada de  $\pm 1\text{mN}$ . El indentador se calibró con sílice fundida, que posee un coeficiente de Poisson de 0.17, un módulo de Young de 72 GPa y una dureza de 8.8 GPa [53]. Con el objetivo de obtener una estadística representativa del material en conjunto, se realizaron 3 matrices de 3 x 3 indentaciones en distintas áreas de las muestras empleando cargas de 200, 500 y 1000 mN durante 15 s. Para la realización de los cálculos se asumió un coeficiente de Poisson de 0.25. Las muestras sobre las que se determinaron estas dos propiedades fueron: vidrio base y barras vitrocerámicas de las composiciones 7.5B(Ba) y 10B(Sr) con 24 y 100h de envejecimiento térmico par. Las muestras fueron rectificadas de tal manera que presentasen dos superficies plano-paralelas y un espesor  $\sim 5\text{ mm}$ , las superficies a indentar fueron pulidas a espejo de acuerdo al procedimiento descrito anteriormente.

### 3.6.2 Resistencia a la flexión

La fortaleza de un material se define como la tensión máxima que puede soportar antes de romperse [54]. La fractura de los materiales frágiles tiene su origen en los defectos que actúan de concentradores de tensiones. La resistencia a la flexión está influenciada además de por los componentes del material por la microestructura de los materiales ensayados. La tensión máxima que soporta un material ha sido determinada mediante medidas de resistencia a la flexión.

El material en volumen fue caracterizado mediante una configuración en 3-puntos empleando la norma DIN EN 843-2:2007-03 [55]. Para ello se prepararon barras vitrocerámicas de acuerdo al procedimiento experimental descrito anteriormente, la tensión de fractura fue calculada a partir de la siguiente ecuación:

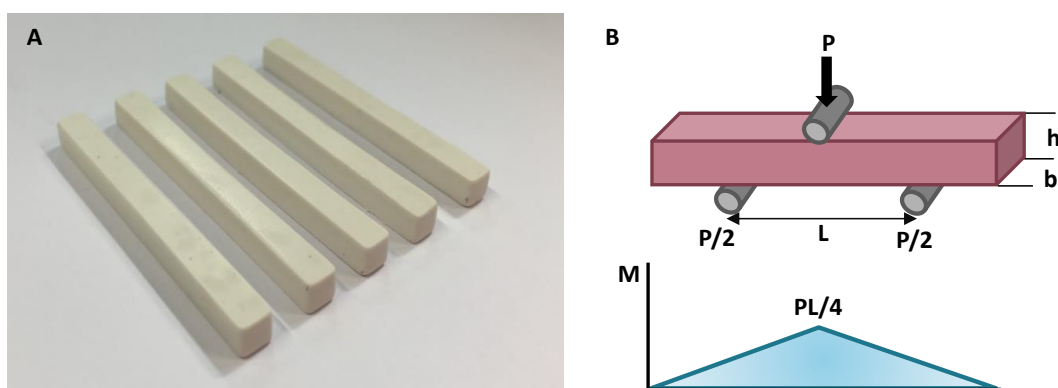
$$\sigma = \frac{3PL}{2bh^2} \quad (3.50)$$

donde P es la fuerza aplicada, L es la distancia entre los soportes inferiores o “span”, b es la anchura de la barra y h su altura.

El módulo de Young fue también calculado a partir de las medidas de resistencia a la flexión en 3-puntos empleando la ecuación descrita en la norma DIN EN 843-2:2007-03 [55]:

$$E = \frac{\Delta F L^3}{4bh^3\Delta f} \quad (3.51)$$

donde  $\Delta F$  es el incremento en la fuerza aplicada y  $\Delta f$  es el incremento en el desplazamiento, y la relación entre ambos corresponde a la pendiente de la curva. La Figura 3.23 a muestra las barras vitrocerámicas empleadas para la determinación de esta propiedad y la Figura 3.23 b muestra la configuración experimental de las medidas en 3-puntos y la distribución del momento de flexión para esta configuración.



*Figura 3.23 A) Barras vitrocerámicas para la medida de la resistencia a la flexión y B) Arriba, configuración experimental en 3-puntos. Abajo, distribución del momento de flexión en dicha configuración.*

Para la determinación de la resistencia a la flexión o módulo de rotura, se emplearon barras vitrocerámicas con dimensiones  $\sim 45 \times 4 \times 3$  mm. Los vitrocerámicos se trataron durante 24, 100 y 800 h a  $800^\circ\text{C}$  para la composición 7.5B(Ba) y a  $750^\circ\text{C}$  para la composición 10B(Sr). Las muestras fueron rectificadas tras los tratamientos térmicos para obtener superficies plano-paralelas.

#### - Temperatura ambiente

Para la determinación de esta propiedad a temperatura ambiente se utilizó la misma configuración de tres puntos pero con distintas distancias de separación entre los soportes. Para una distancia de 30 mm, la velocidad de desplazamiento empleada fue de 0.05 mm/min. Las muestras se rompieron en una Instron 4443 con una célula de carga de 500 N. Para la distancia de 20 mm se empleó 0.01 mm/min como velocidad de desplazamiento.

- Alta Temperatura

La configuración utilizada fue también de tres puntas con una separación entre soportes de 20 mm, empleando un soporte de alúmina, la velocidad de desplazamiento empleada fue de 0.01 mm/min. Los ensayos se realizaron empleando una máquina de ensayo Instron 1362 con un célula de carga de 1.5 kN (Interface 1210 BLR) y un horno tubular acoplado. El desplazamiento fue registrado con una barra extensora cerámica acoplada a un transformador diferencial de variación lineal Sangamo, LVDT, precisión 1.25  $\mu\text{m}$ ). La velocidad de calentamiento utilizada fue de 2°C/min, empleándose una precarga de ~ 2 N.

La tensión de fractura de las barras de acero selladas con las composiciones vítreas obtenidas de acuerdo al procedimiento descrito anteriormente, fue medida en una configuración de 4-puntos para evitar el contacto directo del soporte superior sobre el sello vitrocerámico que se produciría en la configuración de 3-puntos. En este caso también se empleó el procedimiento descrito en la norma DIN EN 843-2:2007-03 [55] y la tensión de fractura fue calculada según la expresión:

$$\sigma = \frac{3Fm}{bh^2} \quad (3.52)$$

donde m es la distancia entre los soportes superiores e inferiores de acuerdo a la Figura 3.24 b, donde se muestra la configuración experimental de 4-puntos y la distribución de momentos de flexión para dicha configuración. Un ejemplo de las barras de acero selladas se muestra en la Figura 3.24 a donde se puede observar la presencia del sello.

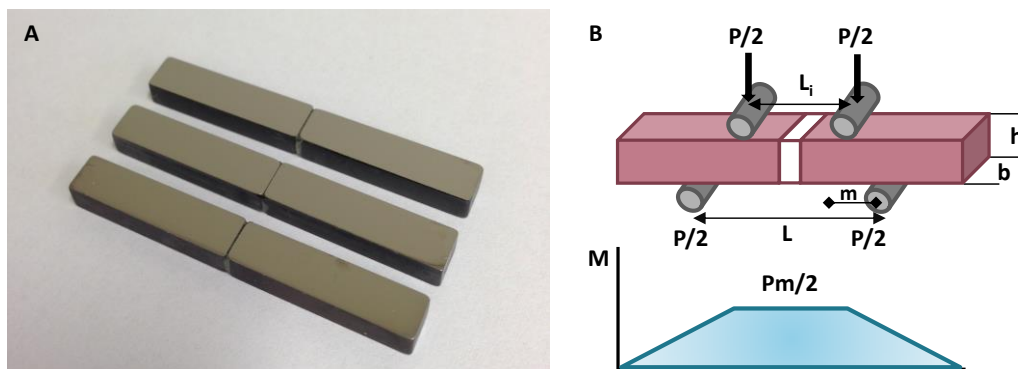


Figura 3.24 A) Barras de acero selladas para la medida de la resistencia a la flexión de la unión. B) Arriba, configuración experimental en 4-puntos. Abajo, distribución del momento de flexión en dicha configuración.

Para la determinación de la resistencia a la flexión o módulo de rotura de las barras de acero selladas, se obtuvieron muestras con una o dos capas de sello vitrocerámico para estudiar la influencia del espesor del sello en esta propiedad. Los vitrocerámicos empleados en estas mediadas fueron las composiciones 7.5B(Ba) y 10B(Sr). Después del sellado las muestras fueron rectificadas para obtener superficies plano-paralelas.

La configuración utilizada fue de 4-puntos con una separación entre soportes inferiores de 40 mm y superiores de 20 mm. La velocidad de desplazamiento empleada fue de 0.01 mm/min. Los ensayos se realizaron empleando una máquina de ensayo Instron 1362 con un célula de carga de 1.5 kN (Interface 1210 BLR) y un horno tubular acoplado. El desplazamiento fue registrado con una barra extensora cerámica acoplada a un transformador diferencial de variación lineal Sangamo, LVDT, precisión 1.25  $\mu\text{m}$ ). La velocidad de calentamiento utilizada fue de 2°C/min, empleándose una precarga de  $\sim 2$  N. Estas medidas se realizaron tanto a temperatura ambiente como a alta temperatura, en este último caso se empleó un soporte de alúmina. Las medidas de resistencia a la flexión del material en volumen a alta temperatura junto con las medidas de resistencia a la flexión de las barras selladas se realizaron en colaboración con el IEK-2 (Forschungszentrum Jülich) durante estancias en dicho centro.

### *Distribución de Weibull*

Por lo general, los materiales vítreos y cerámicos muestran una gran dispersión de los valores de tensión de fractura debido a que la distribución de defectos también presenta gran variación estadística [54]. Por esta razón se ha empleado la distribución de Weibull en el estudio de la fiabilidad de los datos de resistencia a la flexión. Weibull analizó este tipo de comportamiento basándose en el principio del eslabón más débil, por lo que la fuerza necesaria aplicada para romper el material está controlada por el defecto más grave. Esta función es una distribución continua y tri-paramétrica que se emplea para determinar la fiabilidad de un sistema o propiedad [56]. Siendo su función de distribución de probabilidad:

$$F(x, k, \lambda) = \begin{cases} 1 - \exp[-(x/\lambda)^k] & x \geq 0 \\ 0 & x < 0 \end{cases} \quad (3.53)$$

Cuando aplicamos una tensión ( $\sigma$ ) la probabilidad acumulativa de fallo ( $P_f$ ) del material puede ser expresada mediante la ecuación:

$$P_f(\sigma) = 1 - \exp\left(-\frac{\sigma - \sigma_\mu}{\sigma_o}\right)^m \quad (3.54)$$



donde  $\sigma_\mu$  es la tensión umbral por la que probabilidad de fallo es 0,  $m$  es el módulo de Weibull y  $\sigma_o$  es la tensión característica Weibull. La tensión característica se define como la tensión a la cual fallan el 63.2 % de las muestras. El módulo de Weibull describe dispersión de la distribución de datos, relacionando la probabilidad de fallo con la tensión de fractura, de tal manera que a mayor módulo de Weibull mayor fiabilidad del material ensayado.

En nuestro caso hemos empleado la representación bi-paramétrica de la ecuación 3.54 que se obtiene cuando  $\sigma_o = 0$ , de acuerdo a la expresión:

$$P_f(\sigma) = 1 - \exp\left(-\frac{\sigma}{\sigma_o}\right)^m \quad (3.55)$$

Si representamos  $\ln[\ln(1/1-P_f)]$  frente a  $\ln \sigma$  se obtiene una distribución de datos que se ajusta a una recta mediante el método de mínimos cuadrados, obteniéndose de esta manera el módulo de Weibull de la pendiente y de la ordenada en el origen la tensión característica Weibull.

La fiabilidad de la estadística Weibull está altamente influenciada por el número de muestras ( $n$ ), al aumentar el número de especímenes ensayados se aumenta la fiabilidad de la misma, de tal manera que se requieren ~ 30 ensayos para obtener una fiabilidad adecuada. En nuestro este número se ha reducido a 15, que si bien no es el valor óptimo permite obtener una primera aproximación de la fiabilidad de estos materiales.

Las desviaciones estándar de estos dos parámetros fueron determinadas en función del número de muestras ensayadas ( $n$ ) y de acuerdo a las siguientes formulas [57]:

$$S_m = \frac{m}{\sqrt{n}} \quad (3.56)$$

$$S_\sigma = \frac{\sigma}{m\sqrt{n}} \quad (3.57)$$

La relación tamaño/fuerza en Weibull entre dos muestras de la misma composición viene dada por la ecuación [58–60]:

$$\frac{\sigma_2}{\sigma_1} = \left(\frac{V_{e1}}{V_{e2}}\right)^{1/m} \quad (3.58)$$

donde para dos muestras 1 y 2: el  $V_e$  es el volumen efectivo,  $\sigma$  es la tensión característica y  $m$  es el módulo de Weibull del material. El volumen efectivo de las muestras varía en función del tipo de ensayo y también del span empleado según las expresiones [60]:

$$V_{e-4P} = bhL \frac{m+2}{4(m+1)^2} \quad (3.59)$$

$$V_{e-3P} = \frac{bhL}{2(m+1)^2} \quad (3.60)$$

donde L es la distancia entre soportes inferiores en la configuración de la medida y m es el módulo de Weibull. De tal manera que a través de las expresiones 3.58, 3.59 y 3.60 se pueden relacionar las medidas de resistencia a la flexión realizadas con distinta configuración.

### 3.6.3 Resistencia a la tracción

Las uniones selladas con geometría circular fueron utilizadas para la determinación de la resistencia a la tracción, se empleó el método de ensayo desarrollado en el ZEA-1 (Forschungszentrum Jülich) [61] con una buena reproducibilidad de los resultados. La preparación y sellado de las muestras se ha descrito previamente. Se empleó una máquina universal de ensayos con una célula de carga de 500 kN (Figura 3.25 a). Las muestras fueron diseñadas para poder ser fijadas al soporte de ensayo mediante tornillos y con la ayuda de mosquetones (Figura 3.25 b). Se emplearon muestras selladas con una o dos capas de pasta de vidrio para estudiar la influencia del espesor del sello en la resistencia a la tracción. Las muestras también fueron envejecidas térmicamente durante 500h a 800°C para investigar la influencia del grado de cristalización en esta propiedad. La fuerza empleada en la ruptura de la unión se dividió por el área de sellado para su normalización. El área de sellado se midió después del ensayo de tracción, para calcularla con mayor exactitud.

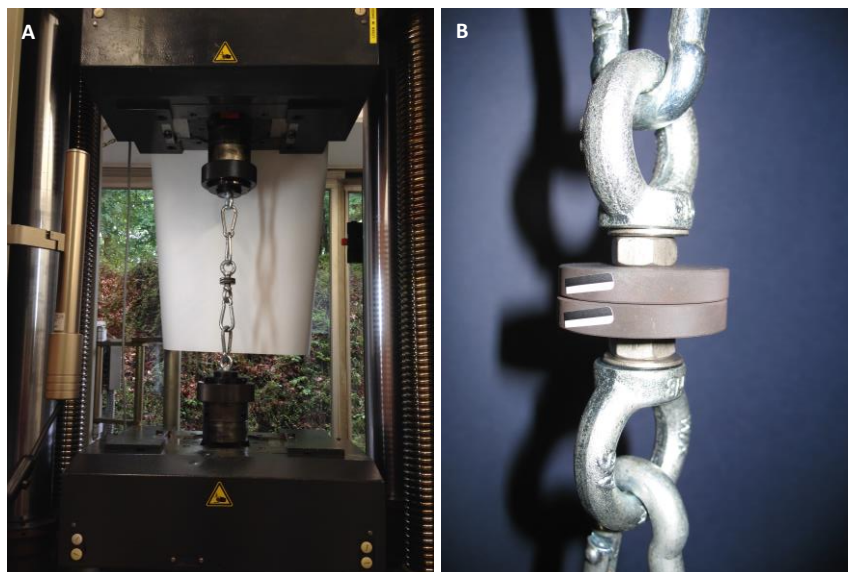


Figura 3.25 A) Máquina de ensayo para la medida de resistencia a la tracción B) Detalle del montaje de la muestra durante las medidas.

### 3.6.4 Fluencia en compresión a alta temperatura o creep

La termo-fluencia a compresión o “creep” se define como la tendencia de un material sólido a fluir lentamente o a la deformación plástica bajo la influencia de un estrés mecánico constante [62]. Es un proceso térmicamente asistido y dependiente del tiempo y la carga aplicada [63]. Por lo general, esta propiedad aparece cuando se expone al material durante largo plazo a altos niveles de estrés por debajo del límite elástico del mismo. El proceso completo de fluencia comprende 3 etapas (Figura 3.26), tras la deformación elástica instantánea a consecuencia de la aplicación de la carga tiene lugar el creep primario donde se produce un mayor efecto del endurecimiento por deformación que de recuperación del material y la velocidad de deformación (que corresponde con la pendiente de la curva) disminuye con el tiempo. El creep secundario también denominado estado estacionario ocurre cuando se produce un aumento lineal de la deformación con el tiempo o lo que es lo mismo cuando la pendiente de la curva es constante, este tramo coincide con la menor velocidad de deformación y está relacionado con el equilibrado entre el endurecimiento por deformación del material y la recuperación del mismo. Por último, tiene lugar el creep terciario, produciéndose cambios micro-estructurales en la muestra que causan el rápido aumento de la deformación con el tiempo (aumento de la pendiente de la curva) originando el fallo del material tras un tiempo denominado tiempo de ruptura ( $t_r$ ).

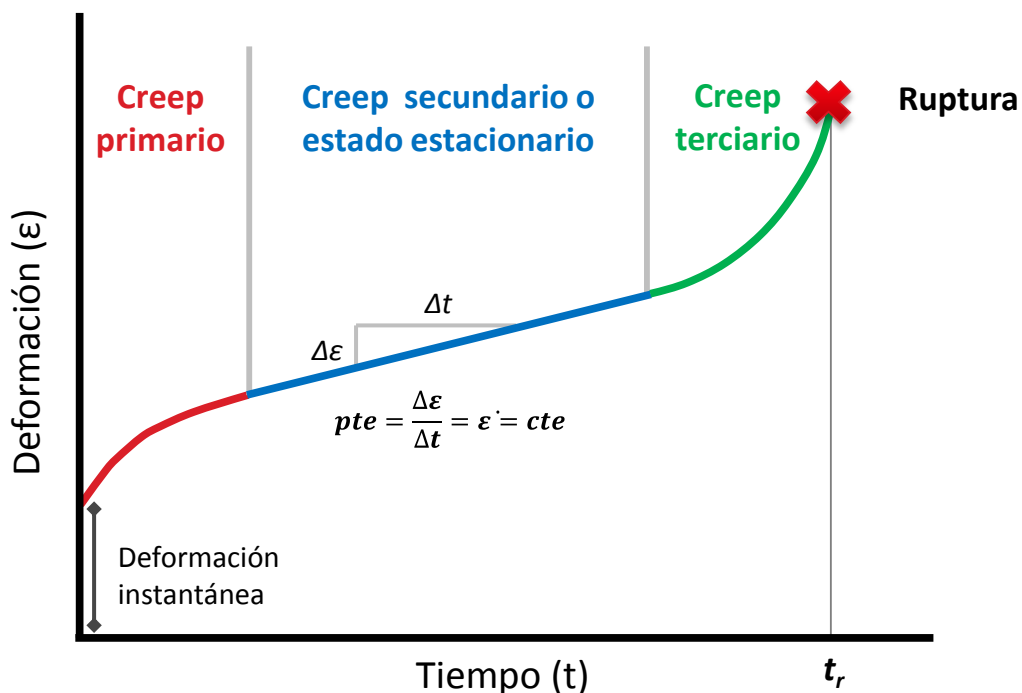


Figura 3.26 Curva deformación frente a tiempo típica para el fenómeno de fluencia a compresión.

Por lo general, la temperatura adecuada para que se produzca fluencia en un material debe ser mayor a  $0.4-0.5T_m$  (en K) [63,64], siendo  $T_m$  la temperatura de fusión del material. A medida que se aumenta la carga o la temperatura aumenta la velocidad del estado estacionario y con ello disminuye el tiempo de ruptura como muestra la Figura 3.27.

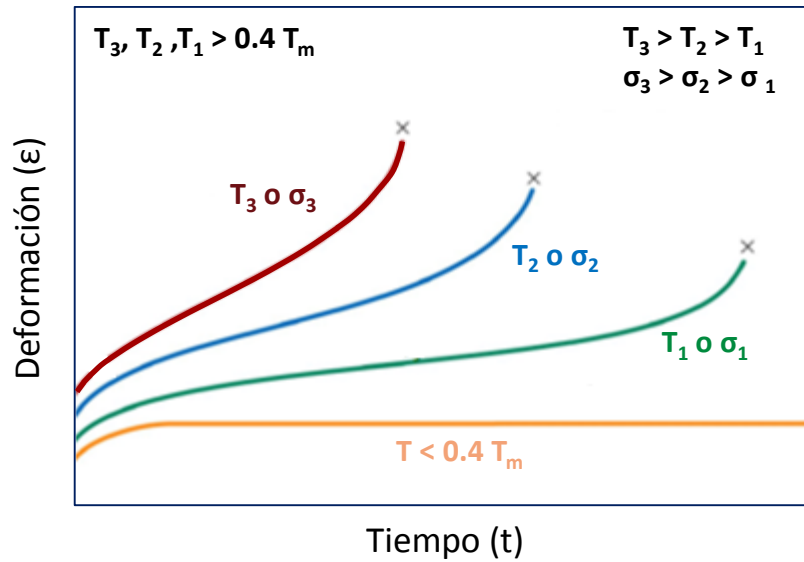


Figura 3.27 Influencia del tiempo y la temperatura en el comportamiento de termo-fluencia a compresión.

La ecuación general de la fluencia o ecuación de Dorn [65] describe el comportamiento plástico a alta temperatura de materiales policristalinos, describiendo la velocidad de fluencia ( $\dot{\epsilon}$ ) como:

$$\dot{\epsilon} = A \left(\frac{1}{d}\right)^p \sigma^n \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (3.61)$$

donde  $d$  es el tamaño de grano,  $p$  es el exponente de tamaño de grano,  $Q$  es la energía de activación de la fluencia,  $A$  es una constante que dependerá de la microestructura del material,  $\sigma$  es la tensión aplicada,  $n$  es el factor de tensión,  $T$  es la temperatura y  $R$  la constante de gases ideales. Teniendo en cuenta la ausencia de grano en los materiales de esta tesis, la ecuación 3.61 se reduce a la ecuación:

$$\dot{\epsilon} = A \sigma^n \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (3.62)$$

En ambas expresiones se observa la dependencia del proceso con la temperatura y la tensión aplicada. La ecuación 3.62 da lugar a la expresión que simplificó Norton [66,67] para calcular la

velocidad de deformación mínima en función de la carga aplicada para una temperatura dada, de acuerdo a la ecuación:

$$\dot{\varepsilon}_{min} = A \sigma^n \quad (3.63)$$

Mediante la combinación de varias medidas a distinta velocidad y distinta temperatura se pueden realizar ajustes lineales que permitan tanto el cálculo de n como el de la energía de activación. Para el cálculo de n se realizan medidas con distinta carga a la misma temperatura tomando ln de la expresión 3.63:

$$\ln \dot{\varepsilon} = \ln A + n \ln \sigma \quad (3.64)$$

El valor de n se obtiene de la pendiente de la curva formada por la representación del ln  $\dot{\varepsilon}$  frente al ln.

Para el cálculo de la energía de activación (Q) se aplica la siguiente fórmula obtenida a partir de la ecuación 3.62:

$$\ln \dot{\varepsilon} = \ln A + n \ln \sigma - \frac{Q}{R} \frac{1}{T} \quad (3.65)$$

El valor de Q se obtiene de la pendiente de la curva formada por la representación del ln  $\dot{\varepsilon}$  frente al 1/T.

La deformación nominal o ingenieril se define a partir de la ecuación:

$$\varepsilon = \frac{l(t) - l_0}{l_0} \quad (3.66)$$

donde  $l_0$  es la longitud de la muestra inicial y  $l(t)$  la longitud de la muestra en un instante de tiempo t. El numerador representa el desplazamiento respecto de la posición inicial. Esta expresión se emplea para deformaciones menores del 10%, si la deformación es mayor hay que emplear otra magnitud definida como deformación verdadera (true strain) que incluye una corrección que tiene en cuenta el cambio de altura de la muestra durante el ensayo. A partir de la derivación en el tiempo de la deformación se obtiene la velocidad de deformación ( $\dot{\varepsilon}$ ) de acuerdo a la ecuación:

$$\dot{\varepsilon} = \frac{d\varepsilon}{dt} \quad (3.67)$$

La tensión nominal o ingenieril se calculó a partir de la expresión:

$$\sigma = \frac{Q}{S_0} \quad (3.68)$$

donde  $Q$  es la carga aplicada (en N) y  $S_0$  la sección inicial de la muestra ( $\text{mm}^2$ ), en esta tesis se han empleado muestras cilíndricas, por lo que la sección fue  $\pi r^2$  siendo  $r$  el radio del cilindro. De nuevo para deformaciones mayores del 10% hay que utilizar la expresión de la tensión verdadera que tiene en cuenta la sección instantánea de la muestra ya que esta aumenta durante la medida de compresión al disminuir la altura de la pieza.

En función del tipo de material ensayado los mecanismos involucrados en la fluencia diferirán, incluso dentro del mismo material se pueden producir distintos mecanismos que actúen bajo distintas combinaciones de tensión y temperatura. Los mecanismos de deformación generalmente involucrados en creep son: la fluencia viscosa, la difusión de vacantes inducida, el deslizamiento de fronteras de grano y el movimiento de dislocaciones. El factor de estrés ( $n$ ) está relacionado con el mecanismo responsable de la fluencia [63]. Para un mecanismo debido al flujo viscoso  $n \sim 1$  al igual que para el mecanismo de difusión, en cambio para el mecanismo de dislocación  $n$  suele tomar valores entre 3 y 10 y típicamente 5 para materiales metálicos y cerámicos [67–69]. En los materiales vitrocerámicos debido a la ausencia de fronteras de grano los mecanismos más factibles son la fluencia viscosa debido a la fase vítrea residual [70] y la difusión de vacantes, estos dos mecanismos se describen brevemente a continuación:

Creep por difusión. Este mecanismo está relacionado con el movimiento de vacantes. La aparición de vacantes ocurre de manera espontánea en las interfases perpendiculares a la aplicación de la fuerza, el flujo de estas vacantes hacia zonas con menor concentración será opuesto al de átomos o iones. Dentro de este mecanismo se diferencian dos modelos el de Nabarro-Herring [71] (suele producirse a alta temperatura o baja tensión) que se produce cuando las vacantes se mueven a través de la red cristalina o dentro del grano y el de Coble [72] (suele producirse a baja temperatura) cuando el movimiento se produce a través del borde de grano, ambos suelen tener un valor de factor de tensión ( $n$ ) de 1 y difieren en el valor del exponente de tamaño de grano ( $p$ ).

Creep viscoso: este mecanismo se produce especialmente en sólidos amorfos como los vidrios debido a la única presencia de fase vítrea, aunque también se puede producir en materiales vitrocerámicos y policristalinos con fase intergranular (generalmente vítrea) debido a la expulsión de la fase secundaria de esta posición [63]. En nuestro caso, los materiales vitrocerámicos presentarán mayoritariamente este mecanismo debido a la presencia de la fase vítrea residual. De acuerdo a este mecanismo la viscosidad efectiva del material sigue la siguiente relación:

$$\eta_{eff} = \frac{\eta_i}{f^3} \quad (3.69)$$

donde  $\eta_i$  la viscosidad intrínseca de la fase vítrea y  $f$  la fracción en volumen de la misma. Otra ecuación que describen la viscosidad durante este mecanismo:

$$\eta = \eta_o \sigma^{n-1} \exp\left(\frac{Q}{RT}\right) \quad (3.70)$$

Teniendo en cuenta que la presión aplicada es uniaxial, es relevante relacionar la tensión de cizalla ( $\tau$ ) y la velocidad de cizalla ( $\dot{\gamma}$ ) con los parámetros de creep, de acuerdo a las ecuaciones:

$$\tau = \frac{\sigma}{2} \quad (3.71)$$

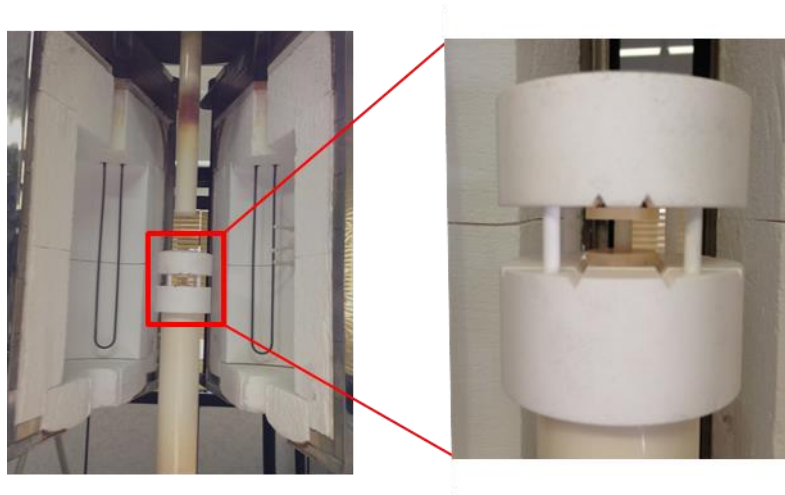
$$\dot{\gamma} = \frac{3\dot{\epsilon}}{2} \quad (3.72)$$

La combinación de las expresiones 3.71, 3.72 y 3.17 resulta en una nueva expresión:

$$\eta = \frac{\sigma}{3\dot{\epsilon}} \quad (3.73)$$

Que permite el cálculo de la viscosidad en las medidas de creep.

Para los ensayos en compresión a alta temperatura se empleó una maquina general de ensayo Instron 8562 con una célula de carga de 2 kN y control de movimiento en el pistón superior que posee un horno tubular acoplado que puede alcanzar temperaturas de unos 1400°C. Las muestras empleadas para estas medidas tienen unas dimensiones aproximadas de 10 mm de altura y 5 mm de diámetro. Las probetas se obtuvieron mediante el mecanizado de piezas más grandes empleando una broca cilíndrica con un diámetro de 5 mm. Se emplearon vitrocerámicos con 24 y 100 h de tratamiento térmico de las composiciones 7.5B(Ba) y 10B(Sr) tratadas a 800°C y 750°C, respectivamente. Las medidas fueron realizadas en aire empleando un soporte de alúmina de acuerdo a la Figura 3.28. La probetas fueron calentadas libres de cargas empleando una velocidad de calentamiento de 5°C/min, esta temperatura se mantuvo durante 1 h para alcanzar el equilibrio térmico antes del inicio del ensayo de compresión.



*Figura 3.28 Configuración experimental para los ensayos de compresión a alta temperatura.*

#### - Ensayos a velocidad de deformación constante

Estos ensayos se realizaron en control de desplazamiento a alta temperatura (800°C) fijando una deformación de 3 %, lo que equivale a una velocidad de deformación  $\dot{\epsilon} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . Antes de iniciar el ensayo se empleó una precarga de 2 N. En estas medidas se recoge la fuerza aplicada por el equipo para mantener el ritmo de deformación impuesto.

#### - Ensayos de deformación a carga constante

Estos ensayos se llevaron a cabo a carga y temperatura constante en el modo de control de carga, registrándose la deformación de las probetas con el tiempo de ensayo. Las medidas se mantuvieron hasta que la deformación se mantuvo constante con el tiempo o lo que es lo mismo cuando el material alcanza el estado estacionario o creep secundario. Antes de iniciar el ensayo se empleó una precarga de 10 N. Las cargas aplicadas durante estos ensayos variaron entre 10 y 20 MPa, aplicando temperaturas entre los 700-800°C.

### 3.6.5 Auto-curado o “Self-healing”

Esta propiedad se define como la habilidad de un sello vitro-cerámico de reparar las grietas que se produzcan en su estructura debido a las tensiones producidas durante el funcionamiento de la pila a alta temperatura o su ciclado térmico [73]. Para que se produzca el llenado de las grietas el material debe ser recalentado a una temperatura suficientemente alta, de tal manera que se produzca la fluencia de la fase vítrea residual y desaparezca la grieta.

Esta propiedad puede ser de gran utilidad si se produce un fallo de estanqueidad debido a micro-grietas en el sello, ya que con un simple calentamiento el fallo podría ser reparado.



Aunque existe una limitación de temperatura en el calentamiento de auto-curado debido al resto de materiales de la pila. Otro factor que complica este procedimiento es el grado de cristalización del vitrocerámico, para que el sello sea mecánicamente estable a alta temperatura es importante que posea un determinado grado de cristalización, pero si el material está muy cristalizado la temperatura que se requiere para que se produzca la fluencia de la fase vítrea residual y rellenado de las grietas es mucho mayor también debido al aumento de viscosidad global del material. Por lo que se debe alcanzar un punto intermedio entre la cristalización del vidrio, estabilidad mecánica y capacidad de auto-curado.

Para evaluar esta propiedad se han realizado indentaciones empleando un microindentador instrumentado con un rango de cargas entre 5 - 50N y una precisión en la penetración de  $\pm 1 \mu\text{m}$ . Las cargas empleadas fueron 5, 10 y 50 N durante 15 s. Los sustratos empleados fueron vitrocerámicos de las composiciones 7.5B(Ba) y 10B(Sr) con 100 h de tratamiento térmico, la superficie de los materiales fue previamente pulida a espejo de acuerdo al procedimiento descrito previamente. Tras la indentación se realizó un tratamiento a 850°C durante 10h para la evaluación de esta propiedad. Se realizaron fotos de las indentaciones antes y después del tratamiento térmico mediante microscopia óptica para valorar el auto-curado de las mismas.

### 3.6.6 Estrés residual en las muestras procesadas por soldadura láser

Las medidas de estrés residual se realizaron en colaboración con el Departamento de Física de la Universidade Estadual de Ponta Grossa (Brasil). El estrés residual se midió experimentalmente mediante DRX en una geometría  $\theta - 2\theta$  a temperatura ambiente usando el haz de rayos X del Brazilian National Synchrotron Light Laboratory (LNLS) y con un analizador de grafito pirolítico altamente orientado (002). La longitud de onda  $\lambda$  se fijó en 1.55105(2) Å, calibrada con un patrón de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  NIST- 676a. Las dimensiones del haz de rayos X en la muestra fueron de 2 mm de ancho y un 1 mm de alto. Los experimentos de difracción se realizaron en la parte trasera del acero Crofer22APU o en las secciones transversales de los vidrios soldados por láser. Se utilizó una lámina sin recubrimiento vítreo de Crofer22APU como muestra de referencia libre de estrés. Las medidas se realizaron siempre con el haz de rayos X posicionado en la parte central del Crofer22APU. Los picos de difracción (110), (200) y (211) de la estructura cristalina del Fe bcc con grupo espacial  $Im-3m$ , asignado al Crofer22APU, fueron registrados con un paso de  $0.015^\circ$  en la escala  $2\theta$ . El parámetro de red  $a$  del Crofer22APU fue refinado usando los programas GSAS y EXPGUI [74,75] en las diferentes muestras caracterizadas.

La deformación de la red de la fase de Fe del Crofer22APU se evaluó para cada muestra como:

$$\varepsilon = \frac{\Delta\alpha}{\alpha} \quad (3.74)$$

donde  $\Delta\alpha$  es la diferencia entre los parámetros de red de las muestras tensionadas y las libres de estrés usadas como referencia. La tensión media en la parte posterior del Crofer22APU en las muestras recubiertas por láser se calculó asumiendo un estrés biaxial dado por:

$$\sigma = -\frac{E}{2\nu} \varepsilon \quad (3.75)$$

donde  $E = 220$  MPa es el módulo elástico y  $\nu = 0.3$  es el coeficiente de Poisson del Crofer22APU [2]. En las secciones transversales de las uniones soldadas por láser, debido a que la medida de la tensión se realizó en la dirección de uno los componentes del estrés, el estrés se calculó como:

$$\sigma = \frac{E}{(1-\nu)} \varepsilon \quad (3.76)$$

El estrés residual se midió también en muestras soldadas por láser sobre Crofer22APU empleándose el método de indentación Vickers propuesto por Zeng y Rowcliffe [76] y modificado por Peitl y col. [77]. Mientras que mediante DRX se puede medir el estrés residual en las fases cristalinas, esta es una de las pocas técnicas capaz de medirlo en el vidrio. Se desarrollaron dos series de indentaciones Vickers: la primera en una región cercana al acero bajo la influencia del estrés y la otra en una región libre del mismo, pero evitando el agrietamiento generalizado alrededor de las indentaciones. Las grietas radiales que comienzan a partir de las indentaciones en regiones estresadas experimentarán el campo de tensión residual en el vidrio; siendo mayores las grietas bajo tensiones de tracción y menores bajo tensiones de compresión si se comparan con las grietas radiales de las indentaciones en las regiones libres de estrés. La longitud de las grietas radiales  $2c_1$  ( $2c_2$ ) procedentes de los bordes de las huellas de indentación Vickers en las regiones estresadas se midieron y compararon con las longitudes de las grietas radiales  $2c_0$  en las regiones libres de estrés. Posteriormente, el estrés residual se calculó mediante la ecuación [76]:

$$\sigma_r = K_c \frac{1-(c_0/c_1)^{3/2}}{\Phi^* c_1^{3/2}} \quad (\text{Tensión de tracción}) \quad (3.77)$$

$$\sigma_r = -K_c \frac{1-(c_0/c_2)^{3/2}}{\Phi^* c_2^{3/2}} \quad (\text{Tensión de compresión}) \quad (3.78)$$

donde  $K_C$  es la tenacidad a la fractura del vidrio y  $\Phi^*$  el factor de geometría de la grieta relacionada con la geometría de la grieta y con las condiciones de aplicación de la carga, que se calcula de la siguiente forma [77]:

$$\Phi^* = \left(\frac{d}{c}\right) \left[1.243 - 0.099 \left(\frac{d}{c}\right)\right] \sqrt{\frac{\pi}{1 + 1.464 \left(\frac{d}{c}\right)^{1.65}}} \quad (3.79)$$

donde  $d$  es la profundidad de la grieta radial.

En estos experimentos, se preparó la sección transversal de una muestra de vidrio sellada con láser sobre Crofer22APU embutiendo la muestra en resina, para cortarla y pulirla usando el procedimiento descrito anteriormente. Una serie de diez indentaciones Vickers de 0.5 N se realizaron en las regiones del vidrio próximas a la interfaz Crofer22APU/vidrio donde está presente el estrés residual en el vidrio. Otra serie de 5 indentaciones se llevaron a cabo en una región del vidrio lejos de la interfaz Crofer22APU/vidrio considerada libre de estrés. La carga fue aplicada durante 15 s. Todas las indentaciones se midieron entre 18-20°C con una humedad del aire del 70-80 %. Las longitudes de las grietas radiales se midieron mediante microscopía óptica. El tiempo que transcurrió entre la primera indentación y la medida de la longitud de la última grieta radial por microscopía óptica fue de 15 minutos. La geometría de las grietas de indentación se determinó mediante la realización de una serie de cuatro indentaciones Vickers a 0.5 N en la región del vidrio libre de estrés. La superficie del vidrio fue posteriormente pulida a mano empleando una pasta de  $\text{CeO}_2$  realizándose imágenes ópticas de las indentaciones en diferentes intervalos del proceso de pulido. Además, se realizó una indentación Vickers a 5 N cercana a las otras indentaciones para controlar la cantidad de superficie de vidrio eliminada durante el pulido. Teniendo en cuenta que la relación entre las longitudes diagonales y la profundidad de las huellas Vickers es 7:1, la medida de las diagonales de las indentaciones se utilizó para estimar la cantidad de superficie eliminada en cada etapa durante el proceso de pulido.

También se realizaron indentaciones Vickers en las muestras selladas por láser y tratadas térmicamente con el objetivo de medir el estrés residual generado en estas muestras mediante esta técnica. Sin embargo, no se produjeron grietas radiales fiables incluso aplicando cargas de hasta 10 N.

### 3.7 *Propiedades de las uniones*

#### 3.7.1 **Estanqueidad de las uniones al helio.**

La estanqueidad fue medida en las muestras sandwich Crofer22APU/sello vitro-cerámico/Crofer22AAPU provistas de un agujero redondo de 10 mm de diámetro en una de las placas de acero, el cual permite el paso de gases al interior de las muestras. Aunque idealmente se debería usarse hidrógeno para la determinación de esta propiedad ya que es el combustible que se suele emplear en las pilas SOFC, el gas empleado en estas medidas fue helio, debido a que posee un tamaño similar al del hidrógeno y no presenta problemas de inflamación en contacto con el aire. El equipo utilizado fue un detector de fugas de helio UL200 (Inficon) empleándose una diferencia de presión de 1000 mbar [78,79]. Se realiza el vacío en la muestra sandwich sellada a través del orificio que posee, después se rocía la muestra con helio alrededor del sello mediante el uso de una pistola acoplada a una bombona del gas. Un espectrómetro de masas detecta las moléculas de helio que pasan a través del sello y llegan al detector, calculando el volumen de helio por unidad de tiempo que deja pasar la muestra de acuerdo a la ecuación:

$$q_L = \frac{\Delta(pV)}{\Delta t} \quad (3.80)$$

donde  $q_L$  es la velocidad de fuga,  $p$  es la diferencia de presión (en mbar),  $V$  es el volumen de gas (en l) y  $\Delta t$  es la variación de tiempo (en s) de tal manera que las unidades finales del estanqueidad son mbar·l/s.

#### - Tratamientos térmicos

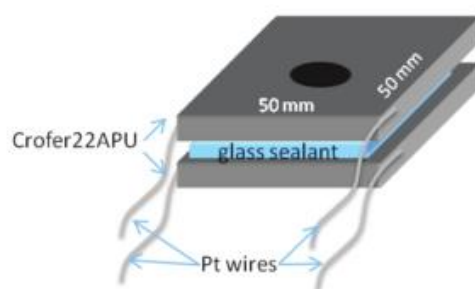
Se evaluó la influencia del grado de cristalización de las uniones en esta propiedad. Los tratamientos seleccionados fueron 24, 100, 300 y 800 h a 800°C, la estanqueidad de las uniones se midió después de estos tratamientos térmicos a temperatura ambiente. Además también se evaluó la influencia del ciclado térmico (50 ciclos) en la estanqueidad al gas.

#### - Tratamientos en atmósfera reductora

Para evaluar la influencia de la atmósfera reductora en esta propiedad, sobre uniones con un cierto grado de cristalización (24 y 100 h a 800°C) se realizó un tratamiento térmico durante 100 h a 800°C empleando una atmosfera al 4 % H<sub>2</sub> en Ar.

### 3.7.2 Resistencia eléctrica a alta temperatura

La resistencia eléctrica de las uniones se determinó empleando las muestras de estanqueidad. Las medidas se realizaron en 4 puntos mediante la soldadura de 4 hilos de platino, la Figura 3.29 muestra la disposición de los hilos de platino sobre la muestra [80]. La resistencia de las muestras a temperatura ambiente fue mayor de 2 GΩ. Las medidas se realizaron hasta los 850°C empleando una rampa de calentamiento de 2°C/min y aplicando una diferencia de potencial de 5 V. Las medidas se realizaron en el ZEA-1 (Forschungszentrum Jülich) empleando un horno resistivo eléctrico que aplica la diferencia de potencial a la muestra a través de un transformador y mide la resistencia de salida de la muestra [3].



*Figura 3.29 Preparación de las muestras para la medida de la resistencia eléctrica a alta temperatura[80].*

Se determinó la resistencia eléctrica a alta temperatura para muestras sandwich de las composiciones 7.5B(Ba) y 10B(Sr).

### 3.7.3 Resistencia eléctrica en atmósfera dual

Estas medidas se desarrollaron en colaboración con el ZEA-1 (Forschungszentrum Jülich). Dos composiciones vítreas se ensayaron empleando este dispositivo: 15B(Ba) y Zn-15B(Ba). Para el experimento de atmósfera dual se emplearon muestras Crofer22APU/vitro-cerámico/Crofer22APU que después de su sellado fueron calentadas en Ar hasta los 800°C a una velocidad de calentamiento de 2°C/min. Se fijó un tiempo de exposición a 800°C de 1500 h, empleándose aire en el exterior e hidrógeno humedecido (3 % de vapor de agua) en la parte interna de las muestras. Durante la exposición a 800°C, se aplicó un voltaje externo de 800 mV y una carga muerta de 300 g. La resistencia se midió en continuo en una configuración 4-puntos usando una fuente de alimentación Gossen 24K32R4 con control de corriente y un sistema de adquisición de datos controlado por ordenador, con un registrador de datos NetDAQ 2640A (Fluke). La Figura 3.30 muestra un esquema del dispositivo experimental para la realización de las medidas.

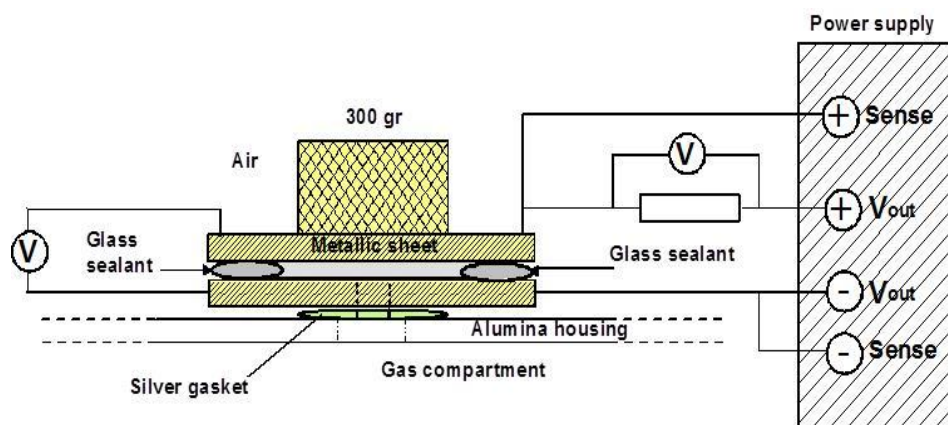


Figura 3.30 Montaje experimental para la medida de la resistencia eléctrica a alta temperatura en atmósfera dual [81].

### 3.7.4 Compatibilidad química de los sellos

La compatibilidad química de los sellos se determinó a partir de la investigación microscópica de las secciones transversales de las uniones empleando la microscopía electrónica y el análisis químico por EDX. Se analizaron muestras con tratamientos térmicos hasta las 800 h a 800°C, cicladas térmicamente y tratadas en atmósfera reductora evaluándose las interfases de sellado y la microestructura del vitrocerámico.

## 3.8 Referencias

- [1] M. Data, S. No, Crofer 22 H Material Data Sheet No. 4050, (2010).
- [2] ThyssenKrupp VDM GmbH, Crofer22APU Material Data Sheet No. 4046, (2010).
- [3] B.C. Greven, Glass-Ceramic Sealant Reinforcement for High-Temperature Applications, 2014.
- [4] J. Malzbender, Y. Zhao, Flexural strength and viscosity of glass ceramic sealants for solid oxide fuel cell stacks, *Fuel Cells*. 12 (2012) 47–53. doi:10.1002/fuce.201100116.
- [5] Y. Zhao, Thermo-Mechanical Properties of Glass-Ceramic Solid Oxide Fuel Cell Sealant Materials, 2013.
- [6] D. Faidel, W. Behr, S. Groß, U. Reisgen, Glass sealing materials and laser joining process development for fuel cell stack manufacturing. *Glaslot- und Laserfügeprozessentwicklung für die Brennstoffzellenfertigung, Materwiss. Werksttech.* 41 (2010) 914–924. doi:10.1002/mawe.201000685.

- [7] ASTM C373-88. Standard Test Method for Water Absorption, Bulk Density, Apparent Porosity, and Apparent Specific Gravity of Fired Whiteware Products, (2006).
- [8] J.M. Fernández Navarro, *El vidrio*, Editorial CSIC, Madrid, 2003.
- [9] M.J. Pascual, L. Pascual, A. Durán, A. Duran, Determination of the viscosity-temperature curve for glasses on the basis of fixed viscosity points determined by hot stage microscopy, *Phys. Chem. Glas.* 42 (2001) 61 – 66.
- [10] M.J. Pascual, A. Durán, M.O. Prado, A. Duran, M.O. Prado, A new method for determining fixed viscosity points of glasses, *Phys. Chem. Glas.* 46 (2005) 512 – 520.
- [11] B. Cela, S. Sillapawatana, S. M. Gross, T. Koppitz, R. Conradt, Influence of Filler Additives on the Effective Viscosity of Glass-Ceramic Composite Sealants, *J. Univ. Chem. Technol. Metall.* 47 (2012) 449–458.
- [12] H. Scholze, Influence of viscosity and surface tension on hot-stage microscopy measurements on glasses, *Ver. Dtsch. Keramische Gesellschaft.* 391 (1962) 63–8.
- [13] DIN 51730:1984-05. Testing of solid fuels; determination of fusibility of fuel ash, (1984).
- [14] DIN 51730:1998-04. Testing of solid fuels - Determination of fusibility of fuel ash, (1998).
- [15] ISO 540:1995. Solid mineral fuels -- Determination of fusibility of ash -- High-temperature tube method, (1995).
- [16] M. Avrami, Kinetics of Phase Change. I General Theory, *J. Chem. Phys.* 7 (1939) 1103. doi:10.1063/1.1750380.
- [17] M. Avrami, Kinetics of Phase Change. II - Transformation-Time Relations for Random Distribution of Nuclei, *J. Chem. Phys.* 8 (1940) 212–224. doi:10.1063/1.1750631.
- [18] T. Ozawa, Kinetics of non-isothermal crystallization, *Polymer (Guildf).* 12 (1971) 150–158. doi:10.1016/0032-3861(71)90041-3.
- [19] I. Avramov, K. Avramova, C. Rüssel, Useful method to analyze data on overall transformation kinetics, *J. Non. Cryst. Solids.* 356 (2010) 1201–1203. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2010.03.004.

- [20] I. Avramov, K. Avramova, C. Rüssel, New method to analyze data on overall crystallization kinetics, *J. Cryst. Growth.* 285 (2005) 394–399. doi:10.1016/j.jcrysgro.2005.08.024.
- [21] H.E. Kissinger, Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis, *J. Res. Natl. Bur. Stand.* (1934). 57 (1956) 217. doi:10.6028/jres.057.026.
- [22] E.A. Marseglia, Kinetic theory of crystallization of amorphous materials, *J. Non. Cryst. Solids.* 41 (1980) 31–36. doi:10.1016/0022-3093(80)90188-X.
- [23] K. Matusita, S. Sakka, Kinetic study of crystallization of glass by differential thermal analysis—criterion on application of Kissinger plot, *J. Non. Cryst. Solids.* 38-39 (1980) 741–746. doi:10.1016/0022-3093(80)90525-6.
- [24] I.W. Donald, Crystallization kinetics of a lithium zinc silicate glass studied by DTA and DSC, *J. Non. Cryst. Solids.* 345-346 (2004) 120–126. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2004.08.007.
- [25] ISO 7884-2. Glass - Viscosity and viscometric fixed points - Part 2: Determination of viscosity by rotation viscometers, (1987).
- [26] ISO 7884-4. Glass - Viscosity and viscometric fixed points - Part 4: Determination of viscosity by beam bending, (1987).
- [27] G.J. Dienes, H.F. Klemm, Theory and application of the parallel plate plastometer, *J. Appl. Phys.* 17 (1946) 458–471. doi:10.1063/1.1707739.
- [28] A.N. Gent, Theory of the parallel plate viscometer, *Br. J. Appl. Phys.* 11 (1960) 85–87. doi:10.1088/0508-3443/11/2/310.
- [29] E. FONTANA, A VERSATILE PARALLEL-PLATE VISCOMETER FOR GLASS VISCOSITY MEASUREMENTS TO 1000 DEGREES C, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 49 (1970) 594–597.
- [30] A.K. Varshneya, N.H. Burlingame, W.H. Schultze, Parallel Plate Viscometry to Study Deformation-Induced Viscosity Changes in Glass, in: *Glas. Ber* 63K, 1990: pp. 447–459.
- [31] ASTM C1351M – 96. Standard Test Method for Measurement of Viscosity of Glass Between  $10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  and  $10^8 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  by Viscous Compression of a Solid Right Cylinder, 96 (2013) 6–9. doi:10.1520/C1351M-96R12.2.



- [32] M. Delporte, A phenomenological approach to the prediction of material behaviors during co-sintering, 2009.
- [33] H. Vogel, The temperature dependence law of the viscosity of fluids, *Phys. ZEITSCHRIFT*. 22 (1921) PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT.
- [34] G.S. Fulcher, Analysis of recent measurements of the viscosity of glasses-II, *J. Am. Ceram. Soc.* 8 (1925) 789–794. doi:10.1111/j.1151-2916.1925.tb16731.x.
- [35] G. Tammann, W. Hesse, The dependancy of viscosity on temperature in hypothermic liquids, *ZEITSCHRIFT FUR Anorg. UND Allg. CHEMIE*. 156 (1926) 245–257.
- [36] J.C. Mauro, Y. Yue, A.J. Ellison, P.K. Gupta, D.C. Allan, Viscosity of glass-forming liquids., *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 106 (2009) 19780–19784. doi:10.1073/pnas.0911705106.
- [37] C.. A.. Angell, Formation of Glasses from Liquids and Biopolymers, *Science* (80-. ). 267 (1995) 1924–1935. doi:10.1126/science.267.5206.1924.
- [38] R.H. Doremus, Viscosity of silica, 7619 (2011). doi:10.1063/1.1515132.
- [39] R. Doremus, Melt viscosities of silicate glasses, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 82 (2003) 59–63.
- [40] M.I. Ojovan, W.E. Lee, Fragility of oxide melts as a thermodynamic parameter, *Phys. Chem. Glas.* 46 (2005) 7–11.
- [41] M.I. Ojovan, Viscous flow and the viscosity of melts and glasses, *Phys. Chem. Glas. Eur. J. Glas. Sci. Technol. Part B.* 53 (2012) 143–150.
- [42] I. Avramov, Viscosity in disordered media, *J. Non. Cryst. Solids.* 351 (2005) 3163–3173. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2005.08.021.
- [43] H.M. Rietveld, A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, *J. Appl. Crystallogr.* 2 (1969) 65–71. doi:10.1107/S0021889869006558.
- [44] X. Orlhac, C. Fillet, P. Deniard, a. M. Dulac, R. Brec, Determination of the crystallized fractions of a largely amorphous multiphase material by the Rietveld method, *J. Appl. Crystallogr.* 34 (2001) 114–118. doi:10.1107/S0021889800017908.
- [45] A.G. De La Torre, S. Bruque, M. a G. Aranda, Rietveld quantitative amorphous content analysis, *J. Appl. Crystallogr.* 34 (2001) 196–202. doi:10.1107/S0021889801002485.

- [46] J. Rodriguez-Carvajal, FULLPROF: A Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis, in: Satell. Meet. Powder Diffr. XV IUCr Congr., Toulouse, 1990: p. 127.
- [47] C.-H. Park, Y.-N. Choi, Crystal structure of BaMg<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> and Eu<sup>2+</sup> luminescence, *J. Solid State Chem.* 182 (2009) 1884–1888. doi:10.1016/j.jssc.2009.05.002.
- [48] I.N. Levine, *Química Cuántica*, Ed. AC, Madrid, 1977.
- [49] E.R. Andrew, A. Bradbury, R.G. Eades, Nuclear magnetic resonance spectra from a crystal rotated at high speed, *Nature*. 182 (1958) 1659.
- [50] T. Polenova, Protein NMR spectroscopy: spinning into focus., *Nat. Chem.* 3 (2011) 759–60. doi:10.1038/nchem.1143.
- [51] D. Massiot, F. Fayon, M. Capron, I. King, S. Le Calvé, B. Alonso, et al., Modelling one- and two-dimensional solid-state NMR spectra, *Magn. Reson. Chem.* 40 (2002) 70–76. doi:10.1002/mrc.984.
- [52] W.C. Oliver, G.M. Pharr, An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments, *J. Mater. Res.* 7 (1992) 1564–1583.
- [53] Wikipedia, [https://en.wikipedia.org/wiki/Fused\\_quartz](https://en.wikipedia.org/wiki/Fused_quartz), (n.d.).
- [54] W.D. Kingery, *Introduction to ceramics*, 1960.
- [55] DIN EN 843-2:2007-03. Advanced technical ceramics - Mechanical properties of monolithic ceramics at room temperature - Part 2: Determination of Young's modulus, shear modulus and Poisson's ratio, (2007).
- [56] W. Weibull, A Statistical Distribution Function of Wide Applicability, *J. Appl. Mech.* 103 (1951) 293–297.
- [57] G. de With, *Structure, Deformation and Integrity of Materials*, New York, 2006.
- [58] D.L. Shelleman, O.M. Jadaan, J.C. Conway, J.J. Mecholsky, Prediction of the Strength of Ceramic Tubular Components: Part II—Experimental Verification, *J. Test. Eval.* 19 (1991) 192–200. doi:10.1520/JTE12556J.

- [59] G.D. Quinn, R. Morrell, Design data for engineering ceramics: a review of the flexure test, *J. Am. Ceram. Soc.* 74 (1991) 2037–2066. doi:10.1111/j.1151-2916.1991.tb08259.x.
- [60] G.D. Quinn, Weibull strength scaling for standardized rectangular flexure specimens, *J. Am. Ceram. Soc.* 86 (2003) 508–510. doi:10.1111/j.1151-2916.2003.tb03329.x.
- [61] S.M. Gross, D. Federmann, J. Remmel, M. Pap, Reinforced composite sealants for solid oxide fuel cell applications, *J. Power Sources.* 196 (2011) 7338–7342. doi:10.1016/j.jpowsour.2011.02.002.
- [62] H. Kuhn, D. Medlin, eds., *ASM Handbook, Volume 8, Mechanical Testing and Evaluation*, Novelty, ASM International, 2000. doi:10.1017/CBO9781107415324.004.
- [63] M.W. Barsoum, *Fundamentals Of Ceramics*, 2003.
- [64] C.Y.S. Chang, W.C.J. Wei, C.H. Hsueh, Viscosity of Ba-B-Si-Al-O glass measured by indentation creep test at operating temperature of IT-SOFC, *J. Non. Cryst. Solids.* 357 (2011) 1414–1419. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2010.12.034.
- [65] J.-P. Poirier, *Creep of Crystals High-Temperature Deformation Processes in Metals, Ceramics and Minerals*, Cambridge University Press, UK, 1985.
- [66] F.H. Norton, *The creep of steel at high temperatures*, McGraw-Hill book, New York, 1929.
- [67] N.E. Dowling, *Mechanical Behavior of Materials: Engineering Methods for Deformation, Fracture, and Fatigue*, Prentice Hall College Div, 1993.
- [68] C.-K. Lin, K.-L. Lin, J.-H. Yeh, W.-H. Shiu, C.-K. Liu, R.-Y. Lee, Aging effects on high-temperature creep properties of a solid oxide fuel cell glass-ceramic sealant, *J. Power Sources.* 241 (2013) 12–19. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.04.088.
- [69] H.J. Frost, M.F. Ashby, *Deformation-Mechanism Maps, The Plasticity and Creep of Metals and Ceramics*, Cambridge University, UK, 1982.
- [70] E.M. Heuse, G. Partridge, Creep testing of glass-ceramics, *J. Mater. Sci.* 9 (1974) 1255–1261. doi:10.1007/BF00551839.
- [71] F.R.N. Nabarro, Deformation of crystals by the motion of single ions, in: *P. Society (Ed.), Rep. a Conf. Strength Solids*, London, 1948: p. 75.

- [72] R.L. Coble, A Model for Boundary Diffusion Controlled Creep in Polycrystalline Materials, *J. Appl. Phys.* 34 (1963) 1679. doi:10.1063/1.1702656.
- [73] N. Govindaraju, W.N. Liu, X. Sun, P. Singh, R.N. Singh, A modeling study on the thermomechanical behavior of glass-ceramic and self-healing glass seals at elevated temperatures, *J. Power Sources.* 190 (2009) 476–484. doi:10.1016/j.jpowsour.2009.01.006.
- [74] A.C.Larson, R.B. Von Dreele, General Structure Analysis System (GSAS), 2004.
- [75] A.C. Larson, R.B. Von Dreele, B.H. Toby, EXPGUI, A Graphical user interface for GSAS, 748 (2001) 2001.
- [76] K. Zeng, D.J. Rowcliffe, Vickers indentations in glass-I. Residual stress fields and iso-stress contour maps, *Acta Metall. Mater.* 43 (1995) 1935–1943. doi:10.1016/0956-7151(94)00392-U.
- [77] O. Peitl, F.C. Serbena, V.R. Mastelaro, E.D. Zanotto, Internal residual stress measurements in a bioactive glass-ceramic using vickers indentation, *J. Am. Ceram. Soc.* 93 (2010) 2359–2368. doi:10.1111/j.1551-2916.2010.03717.x.
- [78] B.C. Greven, Glass-Ceramic Sealant Reinforcement for High-Temperature Applications, 2014.
- [79] J. da C.P.F.W. Schmidt, G. Schröder, Fundamentos de ensaio de vazamento e estanqueidade, Forschungszentrum Jülich in Jülich, Germany., 2000.
- [80] B. Cela Greven, S.M. Gross-Barsnick, D. Federmann, R. Conradt, Strength Evaluation of Multilayer Glass-Ceramic Sealants, *Fuel Cells.* 13 (2013) 565–571. doi:10.1002/fuce.201200155.
- [81] V.A.C. Haanappel, V. Shemet, S.M. Gross, T. Koppitz, N.H. Menzler, M. Zahid, et al., Behaviour of various glass–ceramic sealants with ferritic steels under simulated SOFC stack conditions, *J. Power Sources.* 150 (2005) 86–100. doi:10.1016/j.jpowsour.2005.02.015.

## CAPÍTULO 4

---

Sistemas RO-MgO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>y

RO-ZnO-MgO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (R=Ba, Sr)



## 4 Sistemas $RO-MgO-B_2O_3-SiO_2$ y $RO-ZnO-MgO-B_2O_3-SiO_2$ ( $R=Ba, Sr$ )

### 4.1 Introducción

El sistema de partida empleado en este trabajo es  $BaO-MgO-SiO_2$ , cuyo diagrama ternario se representa en la Figura 4.1, el cual fue estudiado en profundidad en una tesis desarrollada dentro del Departamento de Vidrios del Instituto de Cerámica y Vidrio (CSIC) [1]. A lo largo de esta tesis se determinaron las regiones de formación de vidrio para este sistema además de la zona del diagrama que presentaba mejores propiedades dilatométricas (delimitada con un círculo azul en la Figura 4.1), esta zona corresponde a las líneas composicionales 1.5 y 4, que es la relación entre el % molar de  $BaO$  y  $MgO$ .

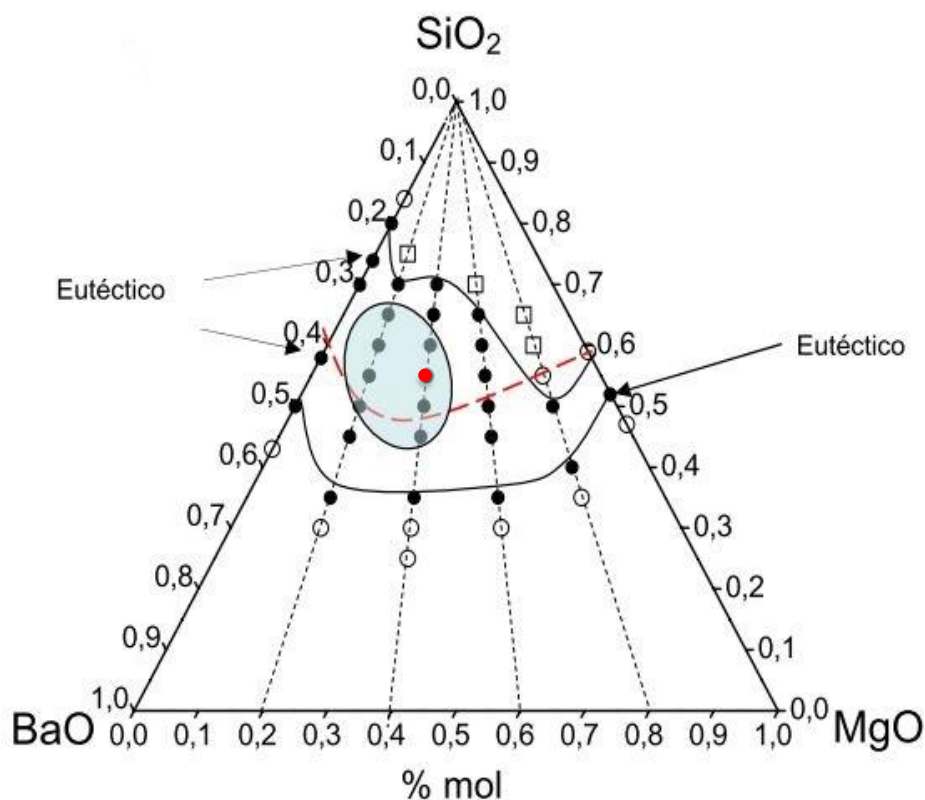


Figura 4.1 Sistema  $BaO-MgO-SiO_2$ , donde se han delimitado las regiones formadoras de vidrio además de la zona del diagrama con mejores propiedades dilatométricas [1].

Una de las razones principales de la elección de este sistema fue debido al buen ajuste del CTE de los silicatos de bario con los materiales de la pila. Si los valores de CTE difieren mucho, esta discrepancia puede llevar a la separación física de los materiales, provocando un fallo de estanqueidad y a su vez una disminución en el rendimiento de la pila. En el diseño de SOFC

empleado a lo largo de este trabajo, el sello se encuentra en contacto directo con el interconector y el electrolito de la media celda. Como interconector se emplearán dos aceros diseñados especialmente para esta aplicación, Crofer22APU y Crofer22H que poseen un coeficiente de expansión térmica de  $11.2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  entre 20-500°C [2,3]. El electrolito de la media celda empleado será 8YSZ (Zirconia estabilizada con un 8 % molar de Itria, 8 mol % Ytria-Stabilized-Zirconia) que presenta un  $\alpha$  de  $10.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [4] y es uno de los materiales más ampliamente utilizado como electrolito para SOFC.

La composición Mg 1.5-55, desarrollada en la tesis mencionada anteriormente, presentó unión con el acero FeCrAlloy (Goodfellow) y con el electrolito 8YSZ pero no mostró buena adherencia con el acero Crofer22APU debido a la formación de BaCrO<sub>4</sub> [1] que posee un alto CTE y promueve la separación física del acero y el sello [5].

#### 4.2 *Sistemas y composiciones estudiadas*

Como punto de partida se ha tomado el sistema BaO-MgO-SiO<sub>2</sub>, dentro de este diagrama se ha seleccionado la línea composicional 1.5, ya que fue la que mejores propiedades presentó para la obtención de sellos vitro-cerámicos. Se ha tomado como composición inicial la composición Mg1.5-55: 55 SiO<sub>2</sub> · 27 BaO · 18 MgO (% molar), la cual en la presente tesis ha sido renombrada como 55(Ba) para mayor simplicidad en la nomenclatura de las nuevas composiciones desarrollada a partir de la misma. Esta composición presentó mejores propiedades dilatómetricas y un adecuado comportamiento de sinterización-cristalización que se requiere para estos materiales [1]. La composición de partida se marca en el diagrama de la Figura 4.1 con un punto rojo, las fases cristalinas predominantes en esta composición tras 1000 horas de tratamiento a 850°C fueron: 5BaO.8SiO<sub>2</sub> (B<sub>5</sub>S<sub>8</sub>), BaO.2SiO<sub>2</sub> (BS<sub>2</sub>) y BaO.2MgO.2SiO<sub>2</sub> (BM<sub>2</sub>S<sub>2</sub>) [1]. Sobre esta composición se han realizado tres modificaciones:

- ❖ Se han realizado adicciones de óxido de boro (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) para aumentar la adherencia de los sellos vítreos al sustrato interconector de la pila SOFC, sustituyendo parcialmente el SiO<sub>2</sub> por B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y dando lugar al sistema cuaternario BaO-MgO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. El B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es uno de los óxidos que más se utiliza para el diseño de sellos vítreos. Este compuesto provoca generalmente una reducción del T<sub>g</sub>, T<sub>d</sub>, la viscosidad y la estabilidad del vidrio, pero mejora el flujo y el mojado sobre los sustratos y por lo tanto, la adherencia [6–9]. Otro efecto de este óxido será la de retrasar la cristalización y la formación de cromatos. El porcentaje de sustitución de SiO<sub>2</sub> por B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> debe ser minimizado, ya que este óxido es menos estable que los óxidos alcalinotérreos y tiene tendencia a volatilizarse a las



temperaturas de operación de la pila debido a su bajo punto de fusión y alta presión de vapor [7]. El  $B_2O_3$  puede formar compuestos volátiles con el vapor de agua que pueden dar lugar a la degradación del sello, por ejemplo en vidrios sin óxidos alcalinos reacciona con el agua formando  $HBO_2$  gaseoso y rompiendo la red vítrea [19]. Otro problema derivado del uso de este óxido es la corrosión en atmosfera húmeda reductora ( $H_2/H_2O$ ), obteniéndose productos gaseosos como  $B_3H_3O_6$  que provoquen una pérdida de peso del sello y por lo tanto su degradación [7,12,20].

- ❖ Sobre el sistema con BaO obtenido tras la adición de  $B_2O_3$ , se han realizado sustituciones totales del BaO por SrO dando lugar al sistema cuaternario  $SrO-MgO-B_2O_3-SiO_2$ . Esta substitución se ha llevado a cabo con el objetivo de disminuir la formación de cromato de bario. El óxido de estroncio también puede dar lugar a la formación del cromato ( $SrCrO_4$ ) en condiciones oxidantes, este óxido también posee un alto CTE y puede conducir a la separación física del sello. La formación del  $SrCrO_4$  se produce en menor medida que la del  $BaCrO_4$ , debido a que la energía libre de Gibbs calculada en las mismas condiciones para  $BaCrO_4$  fue de  $-207$  kJ/mol y para el  $SrCrO_4$  fue de  $-144$  kJ/mol [10,11], en ambos casos negativas pero más favorable hacia la formación de cromato de bario. El SrO también provoca modificaciones en las propiedades del vidrio como el CTE,  $T_g$  y  $T_d$  [7], además de actuar en determinados sistemas como un agente nucleante estimulando la cristalización [8,9].
- ❖ Sobre los dos sistemas anteriores en los que se ha adicionado  $B_2O_3$ , se han realizado una substitución parcial del MgO por ZnO dando lugar a los sistemas  $SiO_2-BaO-MgO-ZnO-B_2O_3$  y  $SiO_2-SrO-MgO-ZnO-B_2O_3$ . El ZnO se empleó como agente reductor y con el objetivo de mejorar las propiedades de fluencia del vidrio [7,9] para aumentar su mojabilidad y adherencia sobre el substrato a sellar. También se ha observado que la adición de este óxido mejora los procesos de sinterización y la cristalización y disminuye ligeramente el valor de  $T_g$ ,  $T_d$  y CTE [12]. Se ha observado que la adición de ZnO también ralentiza la formación de los cromatos [13].

Todas las composiciones obtenidas con las modificaciones explicadas anteriormente se presentan en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1 Composiciones obtenidas (% mol).

Nombre	SiO <sub>2</sub>	BaO	SrO	MgO	ZnO	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sistema
55(Ba)	55	27	-	18	-	0	BaO-MgO-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>
5B(Ba)	50	27	-	18	-	5	
7.5B(Ba)	47.5	27	-	18	-	7.5	
10B(Ba)	45	27	-	18	-	10	
15B(Ba)	40	27	-	18	-	15	
55(Sr)	55	-	27	18	-	0	SrO-MgO-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>
5B(Sr)	50	-	27	18	-	5	
7.5B(Sr)	47.5	-	27	18	-	7.5	
10B(Sr)	45	-	27	18	-	10	
15B(Sr)	40	-	27	18	-	15	
Zn-55(Ba)	55	27	-	10	8	0	BaO-MgO-ZnO-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>
Zn-5B(Ba)	50	27	-	10	8	5	
Zn-7.5B(Ba)	47.5	27	-	10	8	7.5	
Zn-10B(Ba)	45	27	-	10	8	10	
Zn-15B(Ba)	40	27	-	10	8	15	
Zn-55(Sr)	55	-	27	10	8	0	SrO-MgO-ZnO-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>
Zn-5B(Sr)	50	-	27	10	8	5	
Zn-7.5B(Sr)	47.5	-	27	10	8	7.5	
Zn-10B(Sr)	45	-	27	10	8	10	
Zn-15B(Sr)	40	-	27	10	8	15	

### 4.3 Propiedades dilatométricas

Todos los vidrios obtenidos en el apartado anterior han sido caracterizados mediante dilatometría para la obtención del coeficiente de expansión térmica ( $\alpha$  o CTE),  $T_g$  y  $T_d$ ; el coeficiente de expansión térmica se calculó entre 200 y 500°C para poder comparar los valores de todas las composiciones; los resultados obtenidos se representan en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2 Propiedades dilatométricas para los sistemas vítreos estudiados.

Composición	$\alpha_{200-500^{\circ}\text{C}} \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ $\pm 0.5$	$T_g (^{\circ}\text{C}) \pm 2$	$T_d (^{\circ}\text{C}) \pm 5$
55(Ba)	9.3	718	753
5B(Ba)	9.5	669	707
7.5B(Ba)	9.7	655	700
10B(Ba)	9.6	648	690
15B(Ba)	9.8	634	671
Zn-55(Ba)	9.5	708	751
Zn-5B(Ba)	9.5	654	695
Zn-7.5B(Ba)	9.1	653	683
Zn-10B(Ba)	9.1	640	672
Zn-15B(Ba)	9.4	630	658
55(Sr)	8.6	727	760
5B(Sr)	8.9	694	740
7.5B(Sr)	8.8	683	714
10B(Sr)	9.2	675	714
15B(Sr)	9.2	663	697
Zn-55(Sr)	8.5	703	733
Zn-5B(Sr)	8.7	669	714
Zn-7.5B(Sr)	8.8	662	688
Zn-10B(Sr)	8.6	657	687
Zn-15B(Sr)	8.9	647	677

Las curvas dilatométricas obtenidas para todos los sistemas se representan en la Figura 4.2 a-d. A partir de los datos obtenidos se pueden observar los efectos de las distintas substituciones de óxidos sobre el coeficiente de expansión,  $T_g$  y  $T_d$  en cada sistema. El sistema con  $\text{BaO-B}_2\text{O}_3$  presenta coeficientes de expansión entre  $9.3$  y  $9.8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  y el mismo sistema con  $\text{ZnO}$  posee CTE entre  $9.1$  y  $9.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . A su vez los sistemas con  $\text{SrO-B}_2\text{O}_3$  y  $\text{SrO-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$  muestran  $\alpha$  entre  $8.6$  y  $9.2$  y entre  $8.5$  y  $9.3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , respectivamente.

El coeficiente de los vidrios depende de la estabilidad de la red vítrea. La incorporación de óxidos modificadores crea puntos de discontinuidad reticular dando lugar a una disminución de la cohesión de la red y provocando que la estabilidad de la red vítrea se vea afectada por la temperatura. La cohesión de la red vítrea está influenciada entre otros aspectos por la intensidad de los enlaces entre el oxígeno y los cationes modificadores, esta intensidad está directamente relacionada con las intensidades de campo de los cationes. A medida que disminuye la intensidad de campo, disminuye la intensidad del enlace entre el oxígeno y los cationes lo que provoca que la estabilidad de la red vítrea sea menor y el vidrio presente un

coeficiente de expansión térmica mayor. La intensidad de campo de los cationes decrece en el sentido:  $\text{Zn}^{+2} > \text{Mg}^{+2} > \text{Ca}^{+2} > \text{Sr}^{+2} > \text{Ba}^{+2}$  [14].

Lo primero que se puede observar es que la adición de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> parece no afectar el valor de  $\alpha$  ya que esta propiedad permanece prácticamente constante a medida que aumenta la proporción de este óxido, esta relación se cumple para todos los sistemas estudiados. De acuerdo al menor coeficiente de expansión del B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [14,15] y según algunos autores [8], la incorporación de este compuesto en el vidrio debería provocar una disminución del coeficiente de expansión térmica, pero experimentalmente no se ha observado esta tendencia dentro del rango 0-15 % molar de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Por el contrario, la adición de boro si afecta al T<sub>g</sub> y el T<sub>d</sub>, tal y como se observa en la Tabla 4.2 y en la Figura 4.2, a medida que aumenta el % molar de boro se produce una disminución tanto del T<sub>g</sub> como del T<sub>d</sub>, el mismo comportamiento se observa para todos los sistemas. La disminución del T<sub>g</sub> y T<sub>d</sub> se atribuye a que el óxido de boro es un formador de vidrio de baja temperatura que provoca una disminución de la viscosidad y un debilitamiento de la red vítrea cuando el B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entra en la red de sílice provocando una reducción considerable de dichas temperaturas [8]. Este debilitamiento de la red también se puede explicar debido a una mayor presencia de boros tri-coordinados [BO<sub>3</sub>] con estructura plana que unidades de boro tetraédricas [BO<sub>4</sub>].

Al comparar los sistemas con BaO y SrO (sin ZnO), se puede observar que la sustitución total de BaO por SrO provoca una ligera disminución en el valor del  $\alpha$ , que disminuye entre 0.3 y 0.9 · 10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup>, esta disminución se explica debido a que el SrO posee un coeficiente de expansión térmico menor que el del BaO y una mayor intensidad de campo del catión Sr<sup>+2</sup> que el Ba<sup>+2</sup> [14]. Esta sustitución total causa a su vez un aumento de las temperaturas características T<sub>g</sub> y T<sub>d</sub>, provocando un aumento entre 9 y 29°C en el T<sub>g</sub> y entre 7 y 33°C en el T<sub>d</sub>, debido a que la disminución del CTE normalmente va asociado a un aumento de estas temperaturas ya que la red vítrea posee más estabilidad.

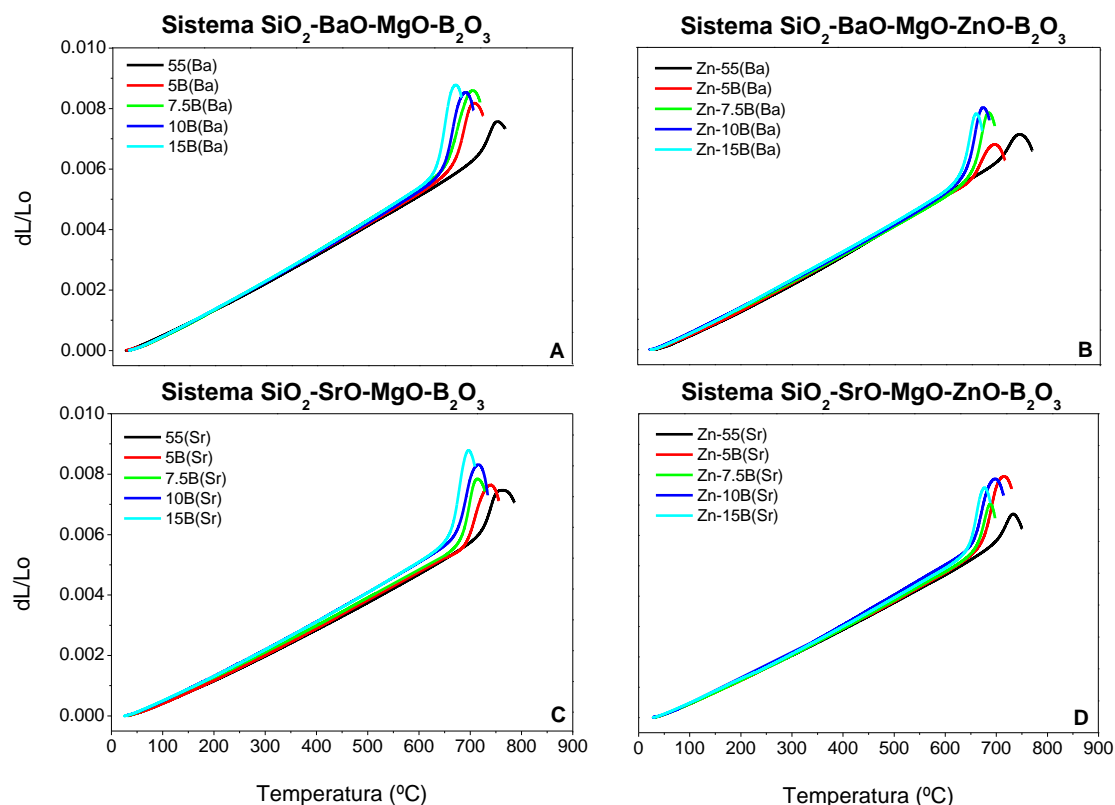


Figura 4.2 Comparación de las dilatometrías de los vidrios fundidos dentro de los sistemas: a)  $\text{SiO}_2\text{-BaO-MgO-B}_2\text{O}_3$ , b)  $\text{SiO}_2\text{-BaO-MgO-ZnO-B}_2\text{O}_3$ , c)  $\text{SiO}_2\text{-SrO-MgO-B}_2\text{O}_3$  y d)  $\text{SiO}_2\text{-SrO-MgO-ZnO-B}_2\text{O}_3$ .

La sustitución parcial del MgO por ZnO no provoca apenas alteración del valor del  $\alpha$ , tanto en el sistema con BaO como en el sistema con SrO, debido a que estos dos compuestos tienen similares coeficientes de expansión y de intensidad de campo [14,15]. En cambio, esta sustitución sí tiene efecto sobre el  $T_g$  y el  $T_d$  causando una disminución de estas temperaturas al añadir ZnO en ambos sistemas. Estas disminuciones se encuentran en un rango entre 2 y 15°C en el  $T_g$  y entre 2 y 18°C en el  $T_d$  para el sistema con BaO. Para el sistema con SrO la disminución en las temperaturas parece más acusada, se encuentra entre 16 y 25°C para el  $T_g$  y entre 20 y 27°C para el  $T_d$ . Estas disminuciones pueden ser debidas a una disminución en la viscosidad al adicionar el ZnO [9]. Los valores de los vidrios con ZnO sugieren una debilitación de la red vítrea y una disminución de la viscosidad ya que este óxido no solo actúa como un óxido modificador (formando oxígenos no puente) sino que también entra en la red de sílice como formador de red vítrea a partir de la adicción del 8 % molar de ZnO [12,16].

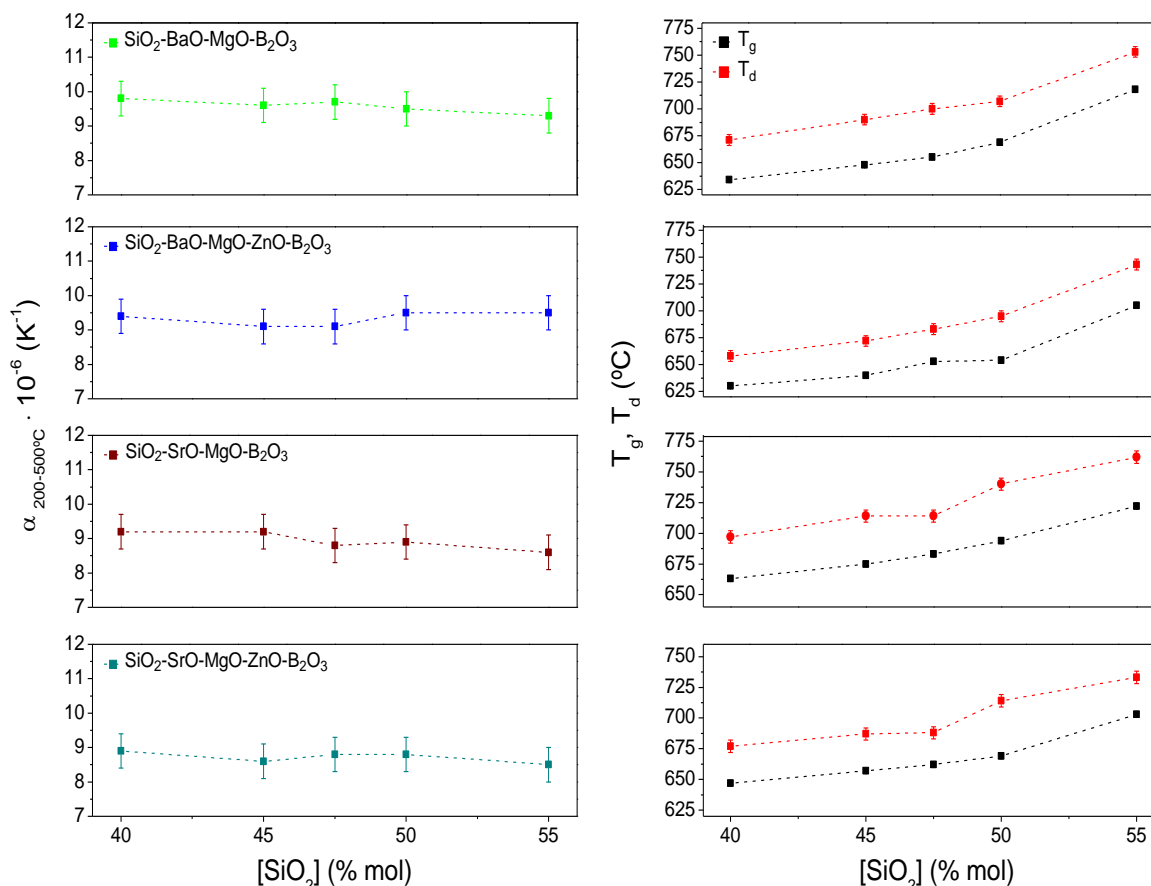


Figura 4.3 Variación del coeficiente de expansión térmica (izquierda),  $T_g$  y  $T_d$  (derecha) en función del contenido de  $\text{SiO}_2$  para todos los sistemas estudiados.

En la Figura 4.3 se puede apreciar el efecto del contenido de sílice sobre:  $\alpha$ ,  $T_g$  y  $T_d$ . En todos los sistemas estudiados el valor de  $\alpha$  (izquierda) se mantiene prácticamente constante con el contenido de sílice (dentro de la incertidumbre de la medida), no se aprecian grandes variaciones de esta propiedad. En los sistemas sin ZnO, se observa una tendencia ligeramente descendente de esta propiedad a medida que aumenta la proporción de sílice en el vidrio, aunque estos valores siguen encontrándose dentro de la desviación de la medida. En cambio si se observan grandes variaciones si prestamos atención al  $T_g$  y  $T_r$  (derecha), ya que estas tienden a aumentar a medida que aumenta el contenido en sílice siguiendo ambas temperaturas una tendencia aproximadamente lineal.

#### 4.4 Densidad y volumen molar

Debido a la importancia de la obtención de sellos con una buena densificación, se ha medido la densidad de los vidrios de partida mediante el método de Arquímedes. Realizándose un estudio de la evolución de la densidad de los vidrios en función de las sustituciones de óxidos que se han detallado en la sección 4.2. Los resultados obtenidos para todos los sistemas estudiados se muestran en la Tabla 4.3 junto con los valores correspondientes de volumen molar y volumen molar de oxígeno.

*Tabla 4.3 Masa molecular, densidad, volumen molar y volumen molar de oxígeno de los vidrios obtenidos.*

Composición	Masa molecular (g/mol)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	V <sub>M</sub> (cm <sup>3</sup> )	V <sub>O</sub> (cm <sup>3</sup> )
55(Ba)	81.70	3.65	22.41	14.46
5B(Ba)	82.18	3.65	22.51	14.07
7.5B(Ba)	82.41	3.64	22.64	13.93
10B(Ba)	82.65	3.62	22.82	13.83
15B(Ba)	83.13	3.59	23.17	13.63
Zn-55(Ba)	84.99	3.83	22.17	14.30
Zn-5B(Ba)	85.46	3.82	22.36	13.98
Zn-7.5B(Ba)	85.70	3.81	22.51	13.85
Zn-10B(Ba)	85.94	3.78	22.73	13.78
Zn-15B(Ba)	86.42	3.77	22.94	13.49
55(Sr)	68.28	3.28	20.83	13.44
5B(Sr)	68.75	3.27	21.05	13.16
7.5B(Sr)	68.99	3.27	21.13	13.00
10B(Sr)	69.23	3.23	21.43	12.99
15B(Sr)	69.71	3.23	21.56	12.68
Zn-55(Sr)	71.57	3.42	20.94	13.51
Zn-5B(Sr)	72.04	3.42	21.08	13.18
Zn-7.5B(Sr)	72.28	3.42	21.11	12.99
Zn-10B(Sr)	72.52	3.39	21.38	12.96
Zn-15B(Sr)	73.00	3.38	21.57	12.69

La alta densidad de estos vidrios con óxidos alcalinotérreos (densidad sílice vítrea: 2.20 g/cm<sup>3</sup>) se explica no sólo debido al efecto del mayor peso atómico de estos óxidos, sino que también es debido a que los cationes alcalinotérreos poseen una mayor intensidad de campo lo que provoca una contracción más acusada de la red vítrea [14].

La evolución de la densidad sigue una progresión descendente a medida que aumenta la cantidad de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La sustitución de SiO<sub>2</sub> por B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> provoca una ligera disminución de la densidad de los vidrios, el mismo efecto tiene el reemplazo total de BaO por SrO ya que también provoca una disminución de aproximadamente 0.3 g/cm<sup>3</sup> en la densidad, debido a la alta densidad que posee el BaO. Por el contrario, la sustitución parcial de MgO por ZnO provoca un aumento de esta propiedad tanto en el sistema con BaO como en el sistema con SrO, obteniéndose los mayores valores de densidad para el sistema que contiene BaO y ZnO: BaO-ZnO-MgO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>.

La Figura 4.4 muestra la evolución de la densidad y el volumen molar de oxígeno en función del % molar de SiO<sub>2</sub> para los 4 sistemas estudiados. Dentro de cada sistema la densidad varía en aproximadamente 0.05 g/cm<sup>3</sup>. El volumen molar de oxígeno disminuye a medida que aumenta la cantidad de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y disminuye la de SiO<sub>2</sub>, esta disminución se produce porque el ión B<sup>3+</sup> tiene mayor intensidad de campo que el Si<sup>4+</sup> lo que provoca que el B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tenga una estructura más cerrada. La densidad disminuye con el volumen molar de oxígeno debido a que sobre el efecto en la contracción del volumen predomina el efecto de la disminución debido al menor peso atómico del boro [14].

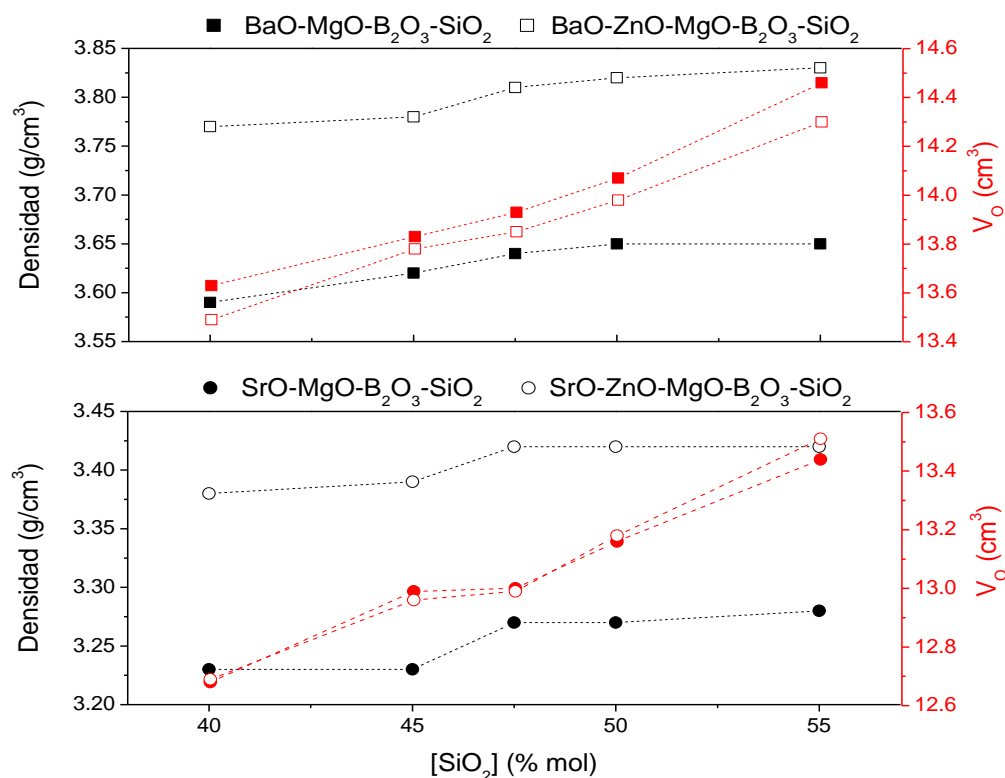


Figura 4.4 Evolución de la densidad y volumen molar de oxígeno en función del contenido en SiO<sub>2</sub> para todos los vidrios estudiados.



#### 4.5 Sinterización y adherencia de los vidrios

Debido a la importancia de la obtención de sellos bien densificados y de baja porosidad se ha empleado la microscopía de calefacción para el estudio del comportamiento de sinterización y como una primera aproximación para conocer la posible adherencia de los sellos vítreos.

Para identificar las composiciones que presentan buena adherencia con el material interconector de la pila, las microscopías de calefacción se han realizado sobre un sustrato de Crofer22APU. La velocidad de calentamiento de las pilas SOFC suele ser lenta, en torno los 2°C/min, para prevenir diferencias de temperaturas que provoquen tensiones y posibles curvaturas o roturas en los materiales que componen la pila, por este motivo se empleó la misma velocidad de calentamiento simulando las condiciones de calentamiento de la pila y evitando superar los 1000°C para prevenir el posible reblandecimiento del sustrato de acero. Se utilizó el mismo tamaño de partícula ( $\phi < 63 \mu\text{m}$ ) para todas las composiciones con el objetivo de evitar efectos del tamaño en la sinterización y poder comparar las composiciones adecuadamente. Las muestras cilíndricas fueron prensadas manualmente para obtener grados de empaquetamiento inicial similares. Las curvas obtenidas para todos los sistemas estudiados se representan en la Figura 4.5.

Como se puede observar a partir de las gráficas representadas en la Figura 4.5 el proceso de sinterización ocurre a temperaturas ligeramente superiores a  $T_g$  tras la activación del flujo viscoso [17]. Los sistemas estudiados presentan una disminución en el área entre el 60 y el 70 %, que se corresponde con una contracción de entre el 40 y el 30 %. Las sustituciones parciales de  $\text{SiO}_2$  por  $\text{B}_2\text{O}_3$  provocan en todos los sistemas una aceleración del proceso de sinterización que comienza a temperaturas más bajas. Las sustituciones también afectan al resto de temperaturas características de esta técnica provocando que a medida que aumenta la concentración de  $\text{B}_2\text{O}_3$  los procesos asociados a estas temperaturas tengan lugar a temperaturas menores.

Los sistemas que contienen  $\text{ZnO}$  (Figura 4.5 b y d) también presentan el mismo comportamiento, la sustitución parcial de  $\text{MgO}$  por  $\text{ZnO}$  provoca una aceleración del proceso de sinterización al igual que en el caso de la adición de boro. Esto se explica debido a que estos dos óxidos ( $\text{B}_2\text{O}_3$  y  $\text{ZnO}$ ) provocan una modificación de la viscosidad aumentando la fluidez y el mojado sobre los sustratos [6–9]. Al comparar los sistemas con  $\text{BaO}$  y  $\text{SrO}$ , Figura 4.5 a y c, se observa que la sustitución total de  $\text{BaO}$  por  $\text{SrO}$  provoca un retraso en la sinterización, por lo que las composiciones dentro del sistema con  $\text{SrO}$  sinterizan a mayores temperaturas.

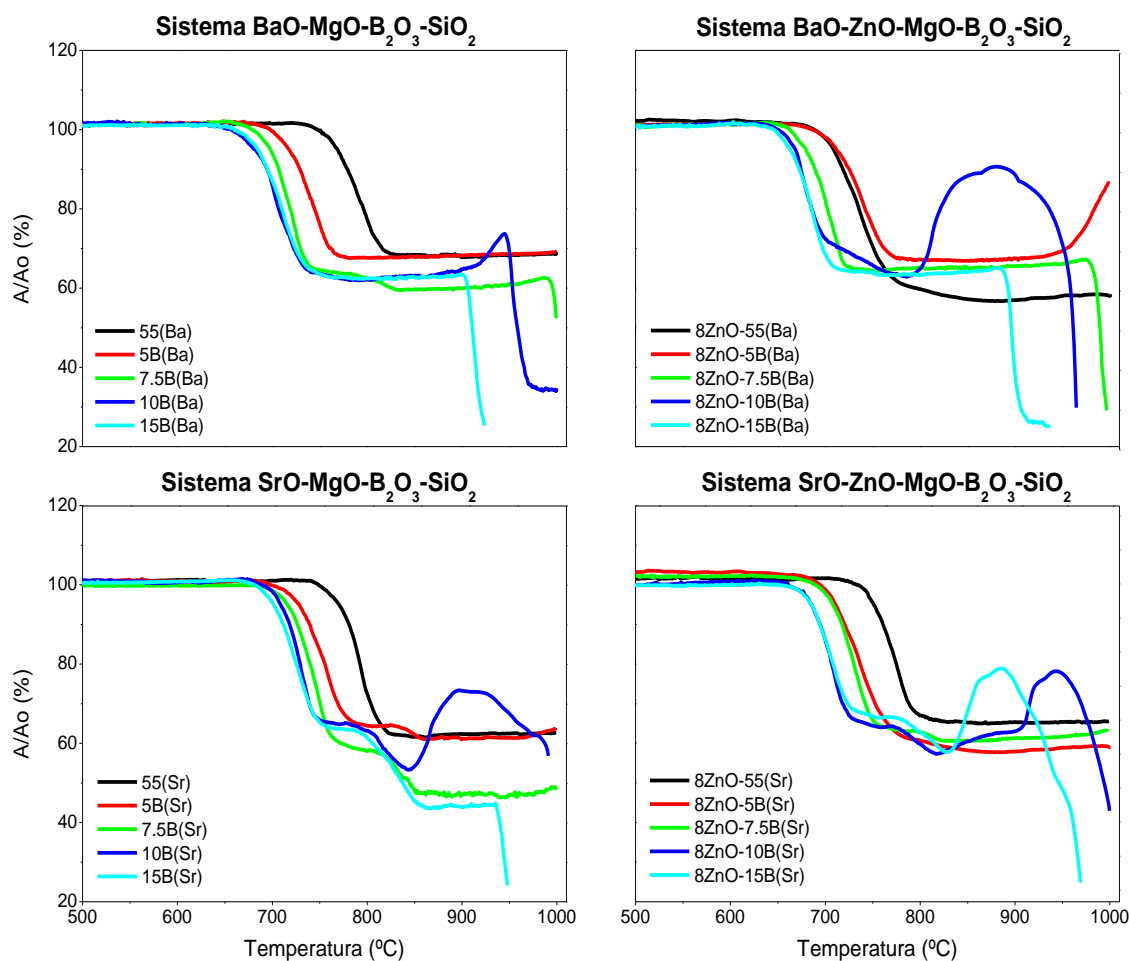


Figura 4.5 MC de los vidrios fundidos dentro de los sistemas: a) SiO<sub>2</sub>-BaO-MgO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, b) SiO<sub>2</sub>-BaO-MgO-ZnO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, c) SiO<sub>2</sub>-SrO-MgO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y d) SiO<sub>2</sub>-SrO-MgO-ZnO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en polvo ( $\phi < 63 \mu\text{m}$ ) obtenidas a 2°C/min hasta 1000°C sobre un substrato de Crofer22APU.

También se observa que algunas composiciones presentan una expansión en el área a altas temperaturas, estas expansiones tienen lugar después de la máxima sinterización de la muestra. Los aumentos en el área están asociados a un fenómeno de espumado y desgasificación que aumenta con la disminución del tamaño de partícula [18]. La principal fuente de formación de esta espuma es debida a la absorción de CO<sub>2</sub> en la superficie de los polvos durante la trituración, molienda, almacenamiento o procesamiento de los vidrios.

A partir de las curvas de sinterización y las imágenes de la microscopía se han calculado las temperaturas características de esta técnica que se representan en la Tabla 4.4.

Tabla 4.4 Temperaturas características obtenidas por MC para todos los sistemas estudiados.

Composición	T <sub>FS</sub> (°C)	T <sub>MS</sub> (°C)	T <sub>S</sub> (°C)	T <sub>HB</sub> (°C)	T <sub>F</sub> (°C)	Unión con Crofer22APU
55(Ba)	757	808	/	/	/	No
5B(Ba)	706	763	/	/	/	No
7.5B(Ba)	695	736	796	998	/	Si
10B(Ba)	683	730	771	954	966	Si
15B(Ba)	675	727	757	910	925	Si
Zn-55(Ba)	702	766	/	/	/	No
Zn-5B(Ba)	699	763	932	/	/	Si
Zn-7.5B(Ba)	680	720	980	987	991	Si
Zn-10B(Ba)	660	694	753	957	962	Si
Zn-15B(Ba)	653	701	747	895	938	Si
55(Sr)	771	815	992	/	/	Si
5B(Sr)	719	776	818	/	/	Si
7.5B(Sr)	712	760	791	852	/	Si
10B(Sr)	709	742	784	839	997	Si
15B(Sr)	694	745	770	835	949	Si
Zn-55(Sr)	740	788	847	/	/	Si
Zn-5B(Sr)	712	757	797	/	/	Si
Zn-7.5B(Sr)	696	748	790	/	/	Si
Zn-10B(Sr)	682	722	773	974	989	Si
Zn-15B(Sr)	678	723	755	831	970	Si

T<sub>FS</sub>: temperatura de inicio de sinterización, T<sub>MS</sub>: temperatura de máxima sinterización, T<sub>S</sub>: temperatura de reblandecimiento, T<sub>HB</sub>: temperatura de media bola y T<sub>F</sub>: temperatura de fluencia.

A partir de los resultados de la Tabla 4.4, se pueden observar las temperaturas asociadas a los procesos de inicio de sinterización, máxima sinterización, reblandecimiento, media bola y fluencia. Observándose que las composiciones con mayor contenido en sílice, y por lo tanto más refractarias, no llegan a alcanzar las temperaturas de reblandecimiento, media bola y fluencia, presentando una amplia separación entre la sinterización y el resto de procesos. Las composiciones que no llegan a reblandecer (T<sub>S</sub>) antes de los 1000°C no presentan unión con el sustrato como se puede observar en la última columna de la Tabla 4.4.

Las composiciones de vidrio que no han alcanzado la temperatura de media bola (T<sub>HB</sub>) antes de los 1000°C presentan una unión endeble con el sustrato, ya que el vidrio debe reblandecer y fluir en el grado suficiente para que el mojado y la adherencia entre el sello y sustrato sean adecuados. En cambio las composiciones que han alcanzado la T<sub>HB</sub> presentaron buena unión con el acero.

#### 4.6 Conclusiones y selección de las composiciones

De acuerdo a las propiedades dilatométricas obtenidas y teniendo en cuenta los coeficientes de expansión térmica de los materiales a sellar, los vidrios adecuados para nuestro objetivo deben presentar un CTE de entre  $9$  y  $12 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , por lo tanto quedan descartadas todas las composiciones que presenten valores fuera de este rango. Descartándose todas las composiciones de sistema SrO-ZnO-MgO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> que presentan CTE entre  $8.5$  y  $8.9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  y las composiciones 55 (Sr), 5B(Sr) y 7.5B(Sr) del sistema SrO-MgO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> que presentan valores de CTE de  $8.6$ ,  $8.9$  y  $8.8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , respectivamente.

Para la adecuada selección de las composiciones también hay que tener en cuenta los resultados de sinterización y adherencia obtenidos. Las composiciones que no han llegado a la T<sub>s</sub> antes de los 1000°C no presentan unión con el sustrato, por lo que serán descartadas como sellos para pilas SOFC de configuración plana que empleen Crofer22APU o Crofer22H como acero inter-conector debido a que no es conveniente que estos sustratos superen esa temperatura ya que podrían reblandecer. La limitación de la temperatura de sellado favorece también que la difusión de los materiales del acero hacia el sello no sea tan alta, disminuyéndose así los efectos que podría tener esta difusión en la cristalización del sello y en la aceleración de la corrosión del acero a la temperatura de operación de la pila.

También serán descartadas las composiciones que no alcancen la T<sub>HB</sub>, ya que estas composiciones no han reblandecido lo suficiente para mojar el sustrato y obtener una buena unión con el acero y así cumplir el requisito de estanqueidad que es uno de los requerimientos básicos de estos materiales. Por lo tanto, las composiciones que van a presentar una buena unión con el sustrato serán las que hayan alcanzado la T<sub>HB</sub> antes de los 1000°C, luego quedan descartadas para esta aplicación las composiciones con un contenido en sílice de 55 y 50 % molar.

Las composiciones que contienen ZnO también han sido descartadas para esta aplicación debido a que estas composiciones no cumplen en todo momento los requisitos de resistividad para estos materiales y además provocan una mayor corrosión del acero cuando son expuestas a una atmosfera dual. Los resultados obtenidos para las composiciones con ZnO se presentan en el Capítulo 5.

La elección del resto de composiciones se ha realizado intentando disminuir la cantidad de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a la mínima cantidad que asegure una buena unión con el acero. De esta manera se minimiza el uso de este óxido debido a los problemas que puede presentar comentados

anteriormente. Con este objetivo se decidió mantener la concentración de este óxido  $\leq 10\%$  molar, lo que descarta todas las composiciones que posean un  $15\%$  molar de este compuesto.

Teniendo en cuenta todos los factores comentados anteriormente, se seleccionaron dos composiciones adecuadas para nuestro objetivo. Del sistema con BaO se seleccionó la composición **7.5B(Ba)** ya que posee un CTE de  $9.7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  y es la que posee la menor concentración de  $\text{B}_2\text{O}_3$  de la serie que presenta un adecuado comportamiento de sinterización y adherencia con el sustrato. Del sistema con SrO se seleccionó la composición **10B(Sr)** debido a que también presenta un adecuado comportamiento de sinterización y adherencia. Se seleccionó esta composición en vez de la composición 7.5B(Sr) que posee menor proporción  $\text{B}_2\text{O}_3$ , debido a que presenta un valor más adecuado del CTE, de  $9.2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ .

#### 4.7 Referencias

- [1] C. Lara, Sellos vitrocerámicos del sistema RO-BaO-SiO<sub>2</sub> (R=Mg, Zn) para pilas de combustible de óxido sólido (SOFC), Universidad Autónoma de Madrid, 2006.
- [2] ThyssenKrupp VDM GmbH, Crofer22APU Material Data Sheet No. 4046, (2010).
- [3] M. Data, S. No, Crofer 22 H Material Data Sheet No. 4050, (2010).
- [4] D. Skarmoutsos, F. Tietz, P. Nikolopoulos, Structure-Property Relationships of Ni/YSZ and Ni/(YSZ+ TiO<sub>2</sub>) Cermets, Fuel Cells. 1 (2001) 243–248. doi:10.1002/1615-6854(200112)1:3/4<243::AID-FUCE243>3.0.CO;2-Y.
- [5] J.W. Fergus, Sealants for solid oxide fuel cells, J. Power Sources. 147 (2005) 46–57. doi:10.1016/j.jpowsour.2005.05.002.
- [6] K.S. Weil, The state-of-the-art in sealing technology for solid oxide fuel cells, Jom. 58 (2006) 37–44. doi:10.1007/s11837-006-0052-6.
- [7] M.K. Mahapatra, K. Lu, Glass-based seals for solid oxide fuel and electrolyzer cells – A review, Mater. Sci. Eng. R Reports. 67 (2010) 65–85. doi:10.1016/j.mser.2009.12.002.
- [8] K.D. Meinhardt, D.-S. Kim, Y.-S. Chou, K.S. Weil, Synthesis and properties of a barium aluminosilicate solid oxide fuel cell glass–ceramic sealant, J. Power Sources. 182 (2008) 188–196. doi:10.1016/j.jpowsour.2008.03.079.
- [9] T. Schwickert, R. Sievering, P. Geasee, R. Conradt, Glass-ceramic materials as sealants for SOFC applications, Materwiss. Werksttech. 33 (2002) 363–366.

- [10] Y.-S. Chou, J.W. Stevenson, P. Singh, Effect of pre-oxidation and environmental aging on the seal strength of a novel high-temperature solid oxide fuel cell (SOFC) sealing glass with metallic interconnect, *J. Power Sources*. 184 (2008) 238–244. doi:10.1016/j.jpowsour.2008.06.020.
- [11] Y.-S. Chou, J.W. Stevenson, P. Singh, Novel Refractory Alkaline Earth Silicate Sealing Glasses for Planar Solid Oxide Fuel Cells, *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007) B644–B651. doi:10.1149/1.2733868.
- [12] D.U. Tulyaganov, A.A. Reddy, V. V. Kharton, J.M.F. Ferreira, Aluminosilicate-based sealants for SOFCs and other electrochemical applications – A brief review, *J. Power Sources*. 242 (2013) 486–502. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.05.099.
- [13] G.P. Kothiyal, M. Goswami, B. Tiwari, K. Sharma, A. Ananthanarayanan, L. Montagne, Some recent studies on glass/glass-ceramics for use as sealants with special emphasis for high temperature applications, *J. Adv. Ceram.* 1 (2012) 110–129. doi:10.1007/s40145-012-0009-x.
- [14] J.M. Fernández Navarro, *El vidrio*, Editorial CSIC, Madrid, 2003.
- [15] M.B. Volf, *Mathematical Approach to Glass* (Glass Science and Technology, Vol 9), Elsevier Science Publishers, Amsterdam, The Netherlands, 1988.
- [16] L. Linati, G. Lusvardi, G. Malavasi, L. Menabue, M.C. Menziani, P. Mustarelli, et al., Qualitative and quantitative structure-property relationships analysis of multicomponent potential bioglasses., *J. Phys. Chem. B*. 109 (2005) 4989–4998. doi:10.1021/jp046631n.
- [17] M.J. Pascual, A. Durán, L. Pascual, Sintering process of glasses in the system Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, *J. Non. Cryst. Solids*. 306 (2002) 58–69. doi:10.1016/S0022-3093(02)01049-9.
- [18] B.A. Blanco, C. Blaess, S. Reinsch, D. Brauer, R. Müller, Sintering and Foaming of Barium and Calcium Silicate Glass Powders, in: *11th Int. Conf. Exhib. Ceram. Interconnect Ceram. Microsystems Technol.*, Dresden, 2015: pp. 31–37. doi:10.4071/CICMT-TA21.
- [19] M.J. Snyder, M.G. Mesko, J.E. Shelby, Volatilization of boron from E-glass melts, *J. Non. Cryst. Solids*. 352 (2006) 669–673. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2005.11.068.

- [20] T. Zhang, W.G. Fahrenholtz, S.T. Reis, R.K. Brow, Borate Volatility from SOFC Sealing Glasses, *J. Am. Ceram. Soc.* 91 (2008) 2564–2569. doi:10.1111/j.1551-2916.2008.02479.x.





## CHAPTER 5

---

**Preliminary study of glasses from  
the System BaO-MgO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>.**

**Dual-atmosphere test.**



## ***5 Preliminary study of glasses from the System BaO-MgO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. Dual-atmosphere test.***

### ***5.1 Introduction***

With the objective of evaluating the electrical performance of the sealing materials in realistic operational conditions of a stack, several experiments have been reported in the literature employing a dual atmosphere, in which the glass-ceramic seal is simultaneously exposed to air and hydrogen at high temperature for prolonged periods, and under the application of an external voltage [1–4]. One of the first such approaches was the analysis of the interaction of Crofer22APU and JS-3 interconnect materials with a Si-Ba-Al-Ca glass sealant in various atmospheres [1]. In a previous study, Haanappel et al. studied the variation of the resistance at high temperature in dual atmosphere over various iron-chromium alloy/glass-ceramic combinations with a PbO-containing glass composition, observing extended internal Cr corrosion and resistivity values between  $10^{-1}$ - $10^5 \Omega \cdot m$  [2–4]. Chou et al. investigated the effect of (Mn,Co)<sub>3</sub>O<sub>4</sub> spinel coatings above Crofer22APU over the electrical resistance of an alkaline-earth silicate sealing glass in dual atmosphere, recording resistivity values in the range  $10^3$ - $10^5 \Omega \cdot m$  [5].

This chapter focuses on the effect of exposure to the dual atmosphere on the electrical resistance and long-term stability of sandwich samples of Crofer22APU/glass-ceramic/Crofer22APU employing two glass-ceramic compositions based on the system SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BaO-MgO; in one case, MgO has been partially substituted by ZnO like explained before in chapter 4. The selected compositions were: 15B(Ba) and Zn-15B(Ba). The coordination environments of boron within the glass and glass-ceramic matrices and its possible volatilization in air atmosphere have been also evaluated by <sup>11</sup>B-NMR.

## 5.2 Chemical analysis and structural characterization

The chemical analysis of the studied glasses (Table 5.1) shows that the analysed compositions are relatively close to the nominal values, with no significant volatilization of components taking place after melting. Some minor impurities arising from the raw materials and melting process are detected. The boron content was also analysed by chemical analysis in the glass-ceramics treated for 1500 h at 800°C showing values of  $12.5 \pm 0.1$  wt. % for 15B(Ba) and  $11.9 \pm 0.1$  wt. % for Zn-15B(Ba), respectively, equivalent to a maximum boron loss lower than 2%.

Table 5.1 Nominal and analyzed compositions (wt %) (Standard deviations).

Oxide		BaO ( $\pm 0.4$ )	SiO <sub>2</sub> ( $\pm 0.2$ )	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( $\pm 0.1$ )	MgO ( $\pm 0.1$ )	ZnO ( $\pm 0.1$ )	Impurities ( $\pm 0.02$ )			
							CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	SrO
15B(Ba)	Nominal	49.8	28.9	12.6	8.7	-	-	-	-	-
	Analysed	47.9	28.3	12.7	8.3	-	0.12	0.07	0.14	1.96
Zn-15B(Ba)	Nominal	47.9	27.8	12.1	4.7	7.5	-	-	-	-
	Analysed	45.3	27.8	12.3	4.5	7.7	0.12	0.10	0.12	1.82

The <sup>11</sup>B MAS NMR spectra of the two studied compositions 15B(Ba) and Zn-15B(Ba) are shown in Figure 5.1 a and b, respectively. The comparison of the areas encompassing the main resonance in the <sup>11</sup>B spectra with the calibration curve of the boron mixtures indicates that the average boron content is  $15.4 \pm 0.7$  wt. % and  $15.0 \pm 0.7$  wt. % for the 15B(Ba) and Zn-15B(Ba) glass-ceramic samples. No significant change in the boron content of the glass-ceramic samples as a function of time of treatment was observed. There is good agreement, therefore, with the boron content determined by chemical analysis in the glass-ceramics after 1500 hours at 800°C when compared with the composition of the parent glass (Table 5.1). Nevertheless, the boron content determined by the NMR method gives higher values. The higher values of boron content obtained by <sup>11</sup>B-NMR could be mainly due to the fact that NMR has less accuracy than ICP-OES and to the hygroscopic character of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders (used as reference for the calibration curve), which would have caused an overestimation of the boron resonances in the glass and glass-ceramics. However, the data is sufficient to conclude that boron evaporation is not significant after long-term thermal treatments in air.

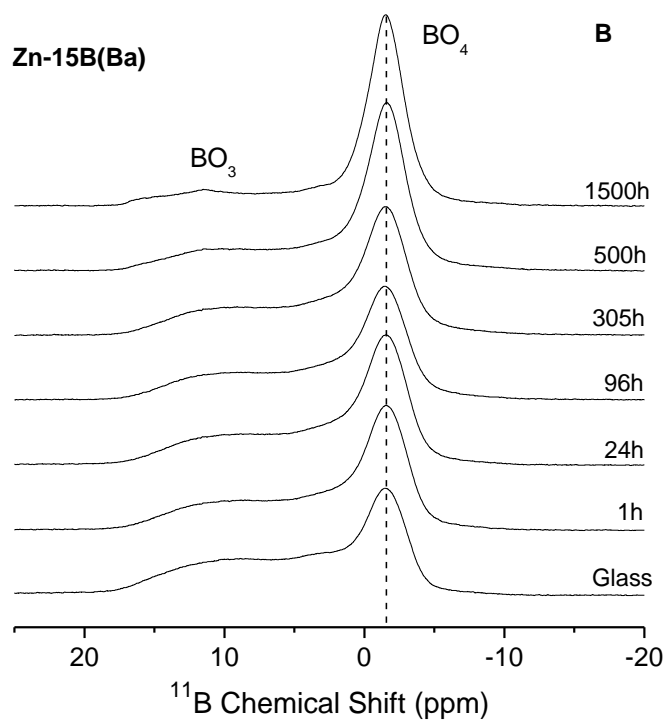
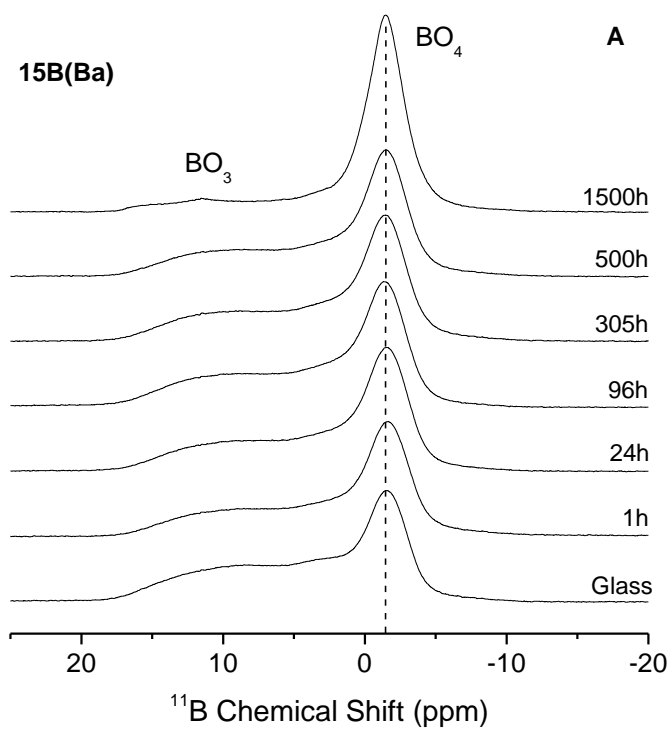
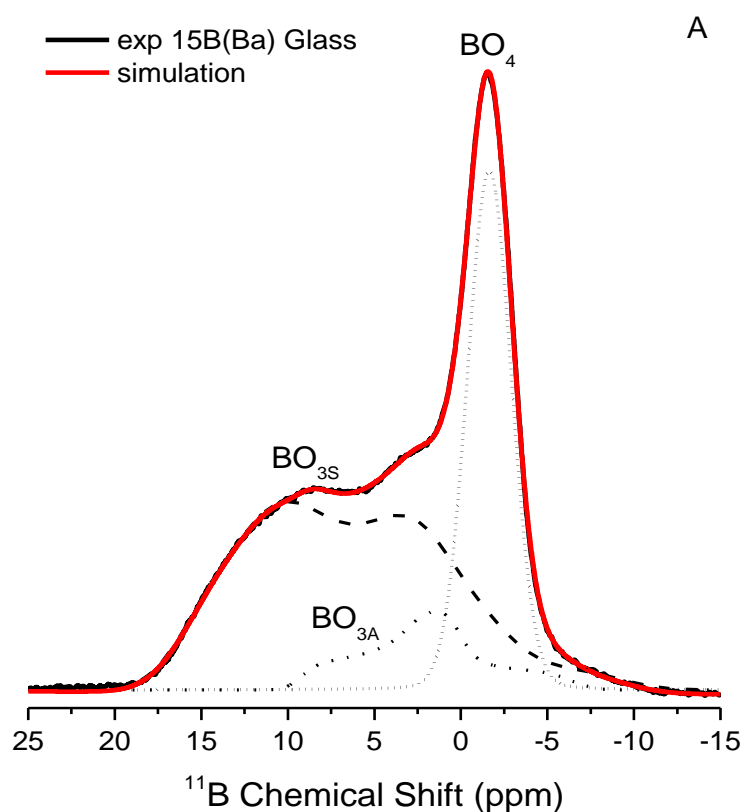
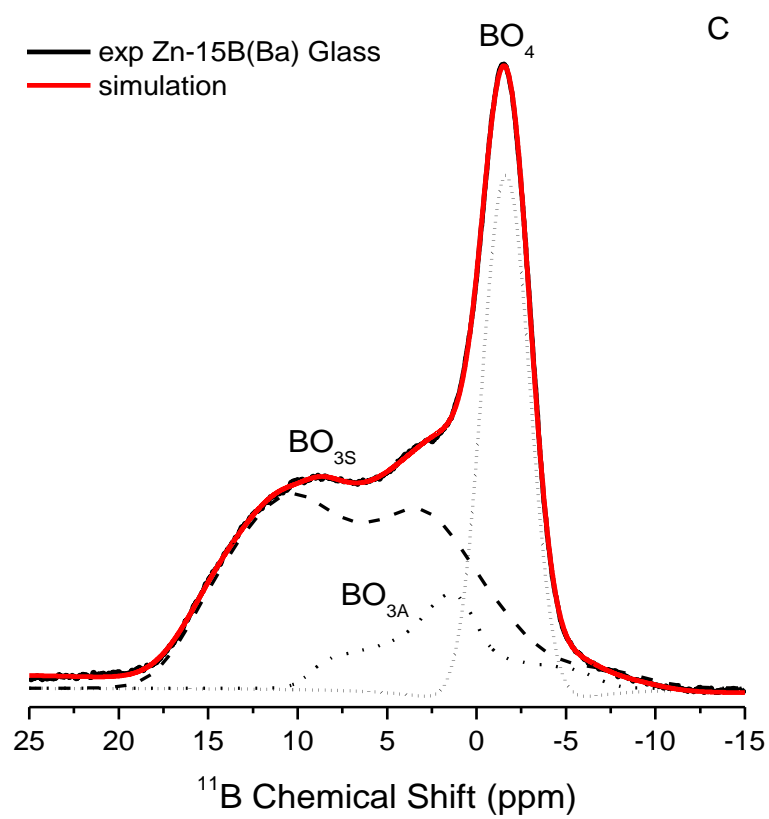
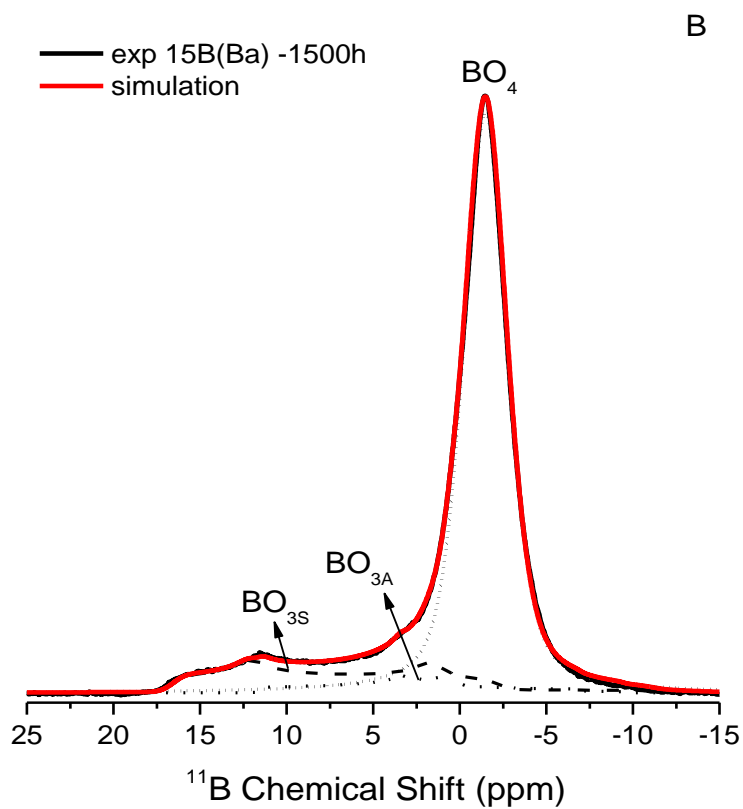


Figure 5.1  $^{11}\text{B}$ -MAS NMR spectra for a) 15B(Ba) and b) Zn-15B(Ba) glass and glass-ceramics after various thermal treatments at 800°C.

The <sup>11</sup>B MAS NMR spectra for 15B(Ba) Glass, 15B(Ba)-1500h, Zn-15B(Ba) Glass and Zn-15B(Ba)-1500h are shown in Figure 5.2 a, b, c and d, respectively. The plots also show the simulations obtained employing the dmfit software [6]. All spectra are composed of three resonances, a symmetric, narrow resonance around ca. -1 ppm, which corresponds to four-fold coordinated boron atoms (BO<sub>4</sub> units) and two broad quadrupolar resonances at lower fields which are attributable to the three-fold boron units, BO<sub>3</sub>. The latter two signals are the result of the combination of symmetric BO<sub>3S</sub> and asymmetric BO<sub>3A</sub> groups [7]. The BO<sub>4</sub> units were simulated using a Gaussian-like band and the two BO<sub>3</sub> units with two second-order quadrupolar bands employing the parameters Q<sub>cc</sub> (quadrupolar coupling constant) and η (asymmetry constant). These parameters are summarized in Table 3.7. The isotropic chemical shift (δ<sub>iso</sub>) of the boron units, the area of the peaks (in %) and the BO<sub>4</sub>/BO<sub>3(Total)</sub> ratio as obtained from the simulations are showed in Table 5.2.





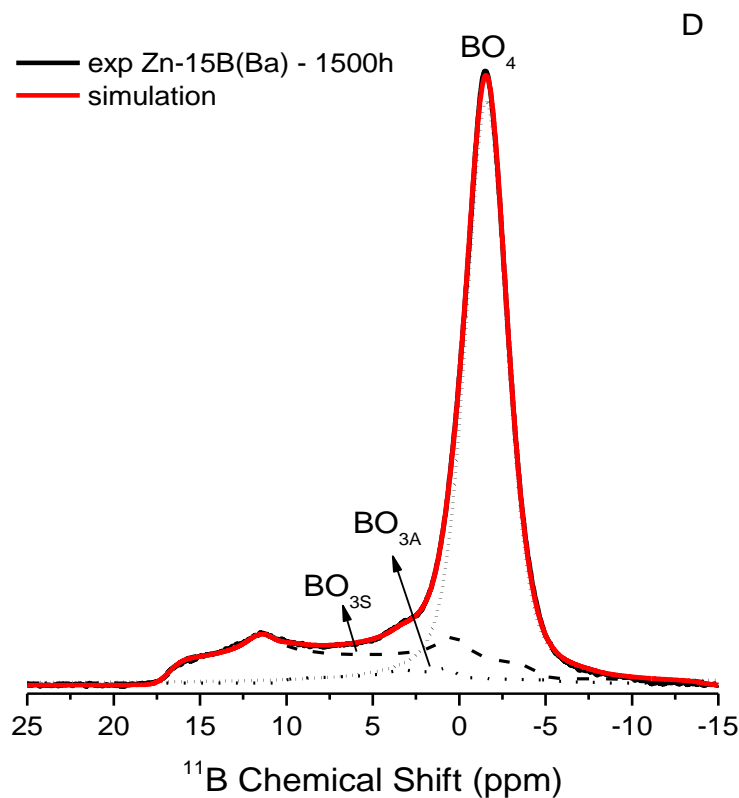


Figure 5.2 Experimental (black line) and simulated <sup>11</sup>B MAS NMR spectra (grey line) of a) 15B(Ba)-glass, b) 15B(Ba)-1500h, c) Zn-15B(Ba)-glass and d) Zn-15B(Ba)-1500h. Individual simulation of <sup>11</sup>B sites: BO<sub>4</sub>, BO<sub>3S</sub> and BO<sub>3A</sub>.

Table 5.2 Summary of the NMR parameters employed for <sup>11</sup>B-NMR simulation of spectra in Figure 5.2.

Composition	Sample	<sup>11</sup> B unit	δ <sub>iso</sub> (ppm)	Area %	BO <sub>4</sub> /BO <sub>3(T)</sub>
15B(Ba)	Glass	BO <sub>4</sub>	-1.64	32.1	0.47
		BO <sub>3S</sub>	17.4	56.5	
		BO <sub>3A</sub>	9.31	11.35	
	1500h	BO <sub>4</sub>	-1.49	79.2	3.81
		BO <sub>3S</sub>	18.9	15.1	
		BO <sub>3A</sub>	11.8	5.7	
Zn-15B(Ba)	Glass	BO <sub>4</sub>	-1.63	31.0	0.45
		BO <sub>3S</sub>	17.6	56.6	
		BO <sub>3A</sub>	9.28	12.4	
	1500h	BO <sub>4</sub>	-1.57	71.4	2.50
		BO <sub>3S</sub>	19.2	24.6	
		BO <sub>3A</sub>	10.4	4.0	



The boron structures in the base glass and glass-ceramics may be compared on analysis of the data obtained after the simulation of the  $^{11}\text{B}$  MAS NMR spectra (Figure 5.2 and Table 5.2). The 15B(Ba)-Glass (Figure 5.2 a) and Zn-15B(Ba)-Glass (Figure 5.2 c) exhibit a similar boron structure, with all B units having comparable relative concentrations and  $\delta_{\text{iso}}$  values. The addition of ZnO does not, therefore, appear to affect the boron structure in the parent glass. However, after 1500 h of thermal treatment at 800°C, the glass was considered fully crystallized and a large decrease in intensity of the  $\text{BO}_3$  peaks is observed in both 15B(Ba)-1500h and Zn-15B(Ba)-1500h samples. This change involves a transformation of  $\text{BO}_3$  into  $\text{BO}_4$  units, giving rise to a large increase in the  $\text{BO}_4/\text{BO}_{3(\text{T})}$  ratio of the glass-ceramics (Table 5.2), from 0.47 and 0.45 for the parent glasses to 3.81 and 2.50 in the glass-ceramics. This change in the coordination of the boron units and the narrowing of the peaks after long ageing times (Figure 5.2 b and d) is consistent with the participation of boron residing in the formed crystalline phases [8]. However, the observation of boron resonances coming only from crystalline borates is difficult due to the short delay time employed in NMR measurements (1s).

Figure 5.3 shows the X-ray diffraction analysis of the 15B(Ba) composition heat treated at 800°C from 1 up to 1500 hours; similar results were obtained for the ZnO-containing composition. After one hour of treatment, the presence of  $\text{BaMg}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  ( $\text{BM}_2\text{S}_2$ ) is detected. This phase cannot be distinguished from  $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , which could also be present in the ZnO-containing composition (Zn-15B(Ba)). A small reflection of  $\text{BaSi}_2\text{O}_5$  ( $\text{BS}_2$ ) appears after 24 h, which is clearly defined after 96 hours of thermal treatment. After 1500 h, all peaks become more intense and three new phases appear which are not present after 500 h of treatment:  $\text{BaSiO}_3$  ( $\text{BS}$ ),  $\text{Ba}_2\text{Si}_3\text{O}_8$  ( $\text{B}_2\text{S}_3$ ) and  $\text{Ba}_3\text{B}_6\text{Si}_2\text{O}_{16}$ . The identification of this last crystalline compound is not clear since its peaks largely overlap with those of the other phases. The glass-ceramics obtained from composition  $55\text{SiO}_2\cdot 27\text{BaO}\cdot 18\text{MgO}$  (mol %) without boron showed the presence of the three crystalline phases  $\text{BS}_2$ ,  $\text{B}_5\text{S}_8$ ,  $\text{BM}_2\text{S}_2$  after 1000 h of thermal treatment at 850°C [9], which is in accordance with the phases obtained in this work after the partial substitution of  $\text{SiO}_2$  by  $\text{B}_2\text{O}_3$ . The formation of  $\text{Ba}_3\text{B}_6\text{Si}_2\text{O}_{16}$  could occur from a residual glassy phase within the equilibrium phase diagram  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-BaO}$ , which is enriched in  $\text{B}_2\text{O}_3$  and poor in  $\text{SiO}_2$  [10].

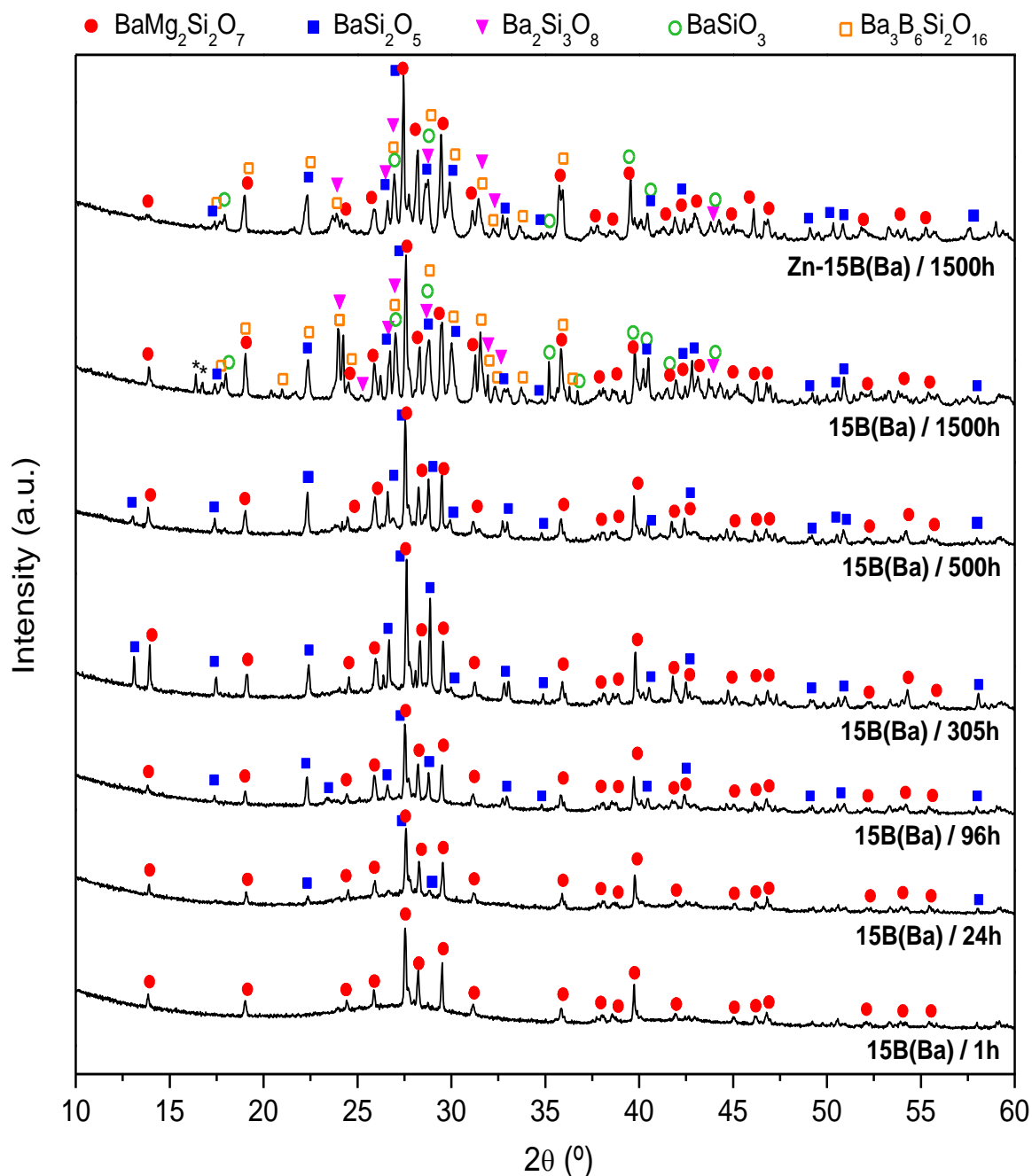


Figure 5.3 XRD patterns for glass-ceramics obtained after thermal treatments from 1 to 1500 h at 800°C for 15B(Ba) composition and for 1500 h at 800°C for Zn-15B(Ba) composition. Peaks with \* are not identified.

### 5.3 Electrical conductivity of glass-ceramic pellets

Impedance spectroscopy was carried out to investigate the conductivity of the bulk glass-ceramic materials; the analysis of impedance results reveals that the two studied compositions present suitable insulating properties for their use as SOFC seals. Figure 5.4 represents the  $\log \sigma$  vs  $1000/T$  plot of glass-ceramics measured in atmospheres of air, dry  $\text{H}_2$  and wet  $\text{H}_2$  during

cooling in the range 725-850°C. Minor differences observed on heating and cooling cycles can be attributed to additional crystallization of the samples on reaching high temperatures during the electrical-conductivity measurements. Both compositions show a linear dependence of the conductivity with the temperature in accordance with Arrhenius behaviour, so from equation 3.41 is possible to calculate the activation energy showed in Table 5.3.

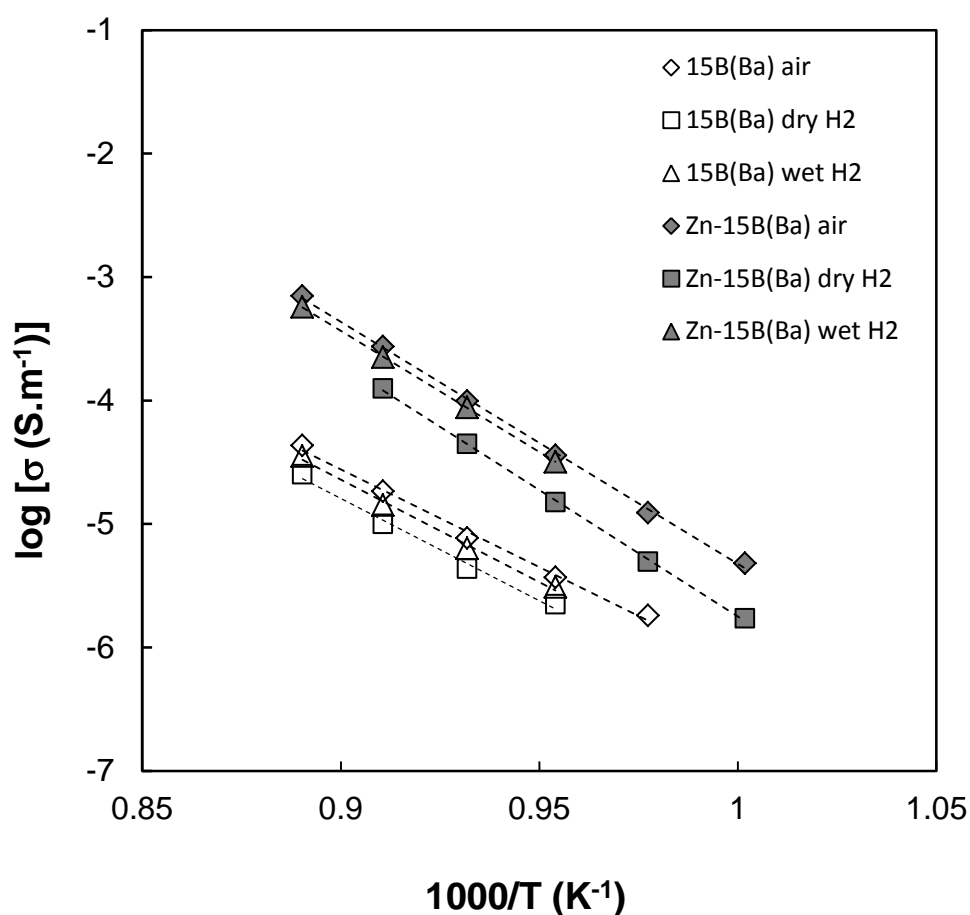


Figure 5.4 Electrical conductivity as a function of the temperature between 850-725°C in air, dry H<sub>2</sub> and wet H<sub>2</sub> for 15B(Ba) and Zn-15B(Ba) (measured during cooling).

Table 5.3 Activation energies calculated from the slope of plots from Figure 5.4.

Composition	$E_a$ (kJ/mol –eV)		
	Air	H <sub>2</sub> dry	H <sub>2</sub> wet
15B(Ba)	3.23 - 312	3.38 - 3.26	3.06 - 295
8Zn-15B(Ba)	4.10 - 396	4.26 - 411	3.99 - 385

The conductivity values at the typical operation temperature for SOFCs (800°C) in air are  $7.7 \cdot 10^{-6} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$  for 15B(Ba) and  $9.9 \cdot 10^{-5} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$  for Zn-15B(Ba), corresponding to resistivities of  $1.3 \cdot 10^5 \text{ }\Omega\cdot\text{m}$  and  $1 \cdot 10^4 \text{ }\Omega\cdot\text{m}$ , respectively. Both values fulfill the resistivity requirements for the materials as SOFC seals, which should be  $> 10^3 \text{ }\Omega\cdot\text{m}$  at the SOFC operation temperature [11,12].

As can be observed in Figure 5.4, ZnO addition (Zn-15B(Ba)) clearly increases both the conductivity and the activation energy in the three studied atmospheres. The activation energies (Table 5.3) are similar for each sample in the three measured atmospheres, lying in the ranges 3–3.4 eV and 4–4.3 eV for ZnO-free and ZnO-containing glass ceramics, respectively, with the highest values registered in dry H<sub>2</sub>. The activation energies are higher than those measured for the boron free composition [26]. The limited range of activation-energy values of each sample in the three measured atmospheres indicates that the conduction mechanism is unlikely to change with atmosphere. Successively higher conductivities are exhibited in dry H<sub>2</sub>, wet H<sub>2</sub> and air for both samples, i.e. with increasing oxygen partial pressure, which is consistent with an electrical transport mechanism where the principal charge carriers are electron holes (p-type).

#### 5.4 Dual atmosphere test of sandwich samples

##### 5.4.1 Electrical characterization

All sandwich samples were gas-tight after sealing, as indicated by a He leak rate  $\leq 10^{-9} \text{ mbar}\cdot\text{l/s}$ . Figure 5 a shows the resistivity of samples 15B(Ba)-1 and 2 and Zn-15B(Ba)-3 and 4 (two samples of each glass composition) as a function of exposure time at 800°C. It is apparent that samples 15B(Ba)-1 and Zn-15B(Ba)-3 underwent short-circuiting after about 400 h of exposure, whereas samples 15B(Ba)-2 and Zn-15B(Ba)-4 exhibited average resistivities of ca. 105 and ca. 2 M $\Omega\cdot\text{m}$ , respectively, throughout the measurement period. Taking into account these average resistivities both materials meet the resistivity requirements for use as SOFC sealants [11,12], although the ZnO-containing composition presents lower values of resistivity than the other composition, as has been observed previously (section 5.3). Large fluctuations in the resistivity occurred during the exposure period, with the minimum resistivity higher than 12 M $\Omega\cdot\text{m}$  for 15B(Ba)-2 and 152  $\Omega\cdot\text{m}$  for the composition with ZnO (Zn-15B(Ba)-4). Hence, the Zn-15B(Ba)-4 sample did not meet the resistance requirements momentarily during the dual-phase operation, and can thus be discounted as a candidate for an SOFC sealant.

The fluctuations observed in the resistivity signal (**Figure 5.5 a**) are due to gas-flow distribution, its humidification and chimney effects. In the experimental set-up, sandwich samples are sealed to the alumina housing with a silver-ring gasket. When the test is in the stationary state, the inner side is flushed with humid hydrogen and the leaks present in the silver rings induce an undesired flow of gas outwards.

The values of the resistance obtained for the bulk material by impedance spectroscopy and the average resistance obtained in dual atmosphere test are in the same range. After dismounting, the gas-tightness was checked by helium leakage test, all the samples showed a decrease in the gas-tightness values around  $10^{-3}$  mbar·l·s<sup>-1</sup> but kept the adhesion.

The two samples that suffered short-circuiting were retested in the same conditions for verification of their behaviour. This time, experiments were performed for 75 hrs at 800°C in the dual atmosphere set-up. Sometimes short-circuiting can take place due to ridges formed during the cutting of the sandwich plates. Usually, this problem solves with the oxidation of the plates during the joining process and disappears after cooling.

**Figure 5.5 b** shows the resistivity of the second test for 15B(Ba)-1 and Zn-15B(Ba)-3 samples as a function of the exposure time at 800°C. Sample Zn-15B(Ba)-3 underwent short-circuiting on heating (> 500°C), whereas 15B(Ba)-1 exhibited now a good average resistivity of ca. 2500 MΩ·m at 800°C.

Although the results seem to be contradictory for the first test (**Figure 5.5 a**), they are not in the second heat treatment (**Figure 5.5 b**). Sample 15B(Ba)-1 now has adequate electrical insulation and most probably a ridge on the steel plate was the cause of the short circuiting after 400 h of the first dual-atmosphere test (**Figure 5.5 a**). For sample Zn-15B(Ba)-3, the insulation behaviour is insufficient, as shown in **Figure 5.5 b**, with low resistivity values at high temperatures. The preliminary tests on pellets could not distinguish these differences due to the absence of steel.

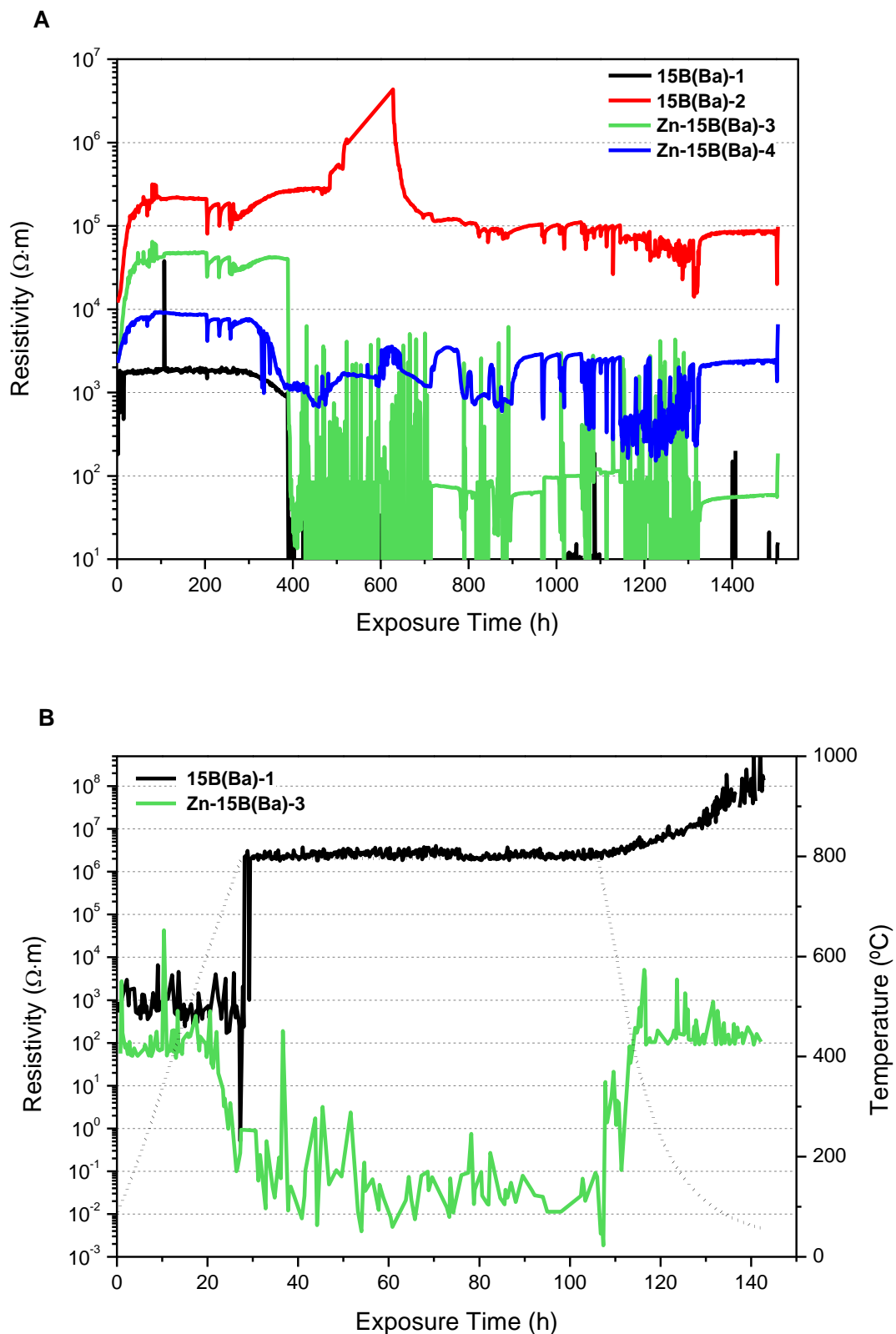


Figure 5.5 Resistivity measurements vs exposure time in dual atmosphere at  $800^{\circ}\text{C}$  in  $\text{H}_2$  (3% vol  $\text{H}_2\text{O}$ )/air, a) for the 4 tested samples and b) verification test for samples that have showed short-circuit in the first test: 15B(Ba)-1 and Zn-15B(Ba)-3.

The complex and expensive set-up with humidified hydrogen, together with the prolonged time of the experiments, does not allow a large number of tests to be performed; only four samples can be tested at the same time. Nevertheless, these experiments provide very practical and reproducible information about which composition behaves better in dual atmosphere conditions. In addition, the cross-sections of samples can be analysed after testing to study the degradation processes.

#### 5.4.2 Microstructural characterization

Figure 5.6 shows scanning electron micrographs after sealing process of overall views of the joints with the steel (a and b) and of the joints with the glass-ceramic/Crofer22APU interfaces (c and d). Both samples exhibit very good adhesion to the Crofer22APU, with a similar degree of crystallization and no porosity is observed at the interfaces. A seal thickness of ca. 234  $\mu\text{m}$  and ca. 317  $\mu\text{m}$  was obtained for 15B(Ba) and Zn-15B(Ba), respectively.

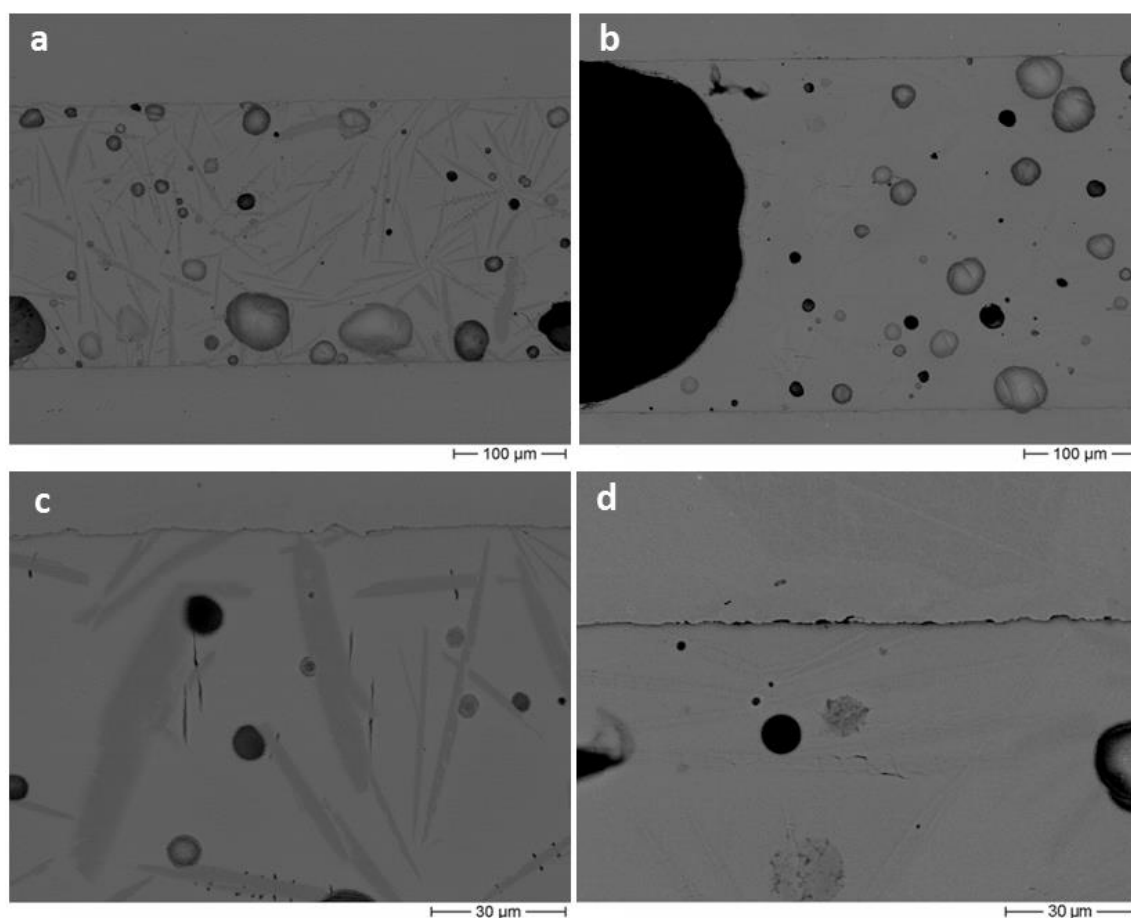


Figure 5.6 Cross section of samples a, c) 15B(Ba) and b, d) Zn-15B(Ba) after sealing process.

Cross-sectional scanning electron micrographs of samples 15B(Ba)-2 and Zn-15B(Ba)-4 are shown in the upper (a, b and c) and lower (d, e and f) panels of Figure 5.7, respectively, corresponding to the microstructures after exposure to air (a and d) and hydrogen (c and f) and the central area (b and e). In each case, the samples remain joined to the steel in the whole area after the test, but some degradation of the glass-ceramic and Crofer22APU steel is observed. Crofer22APU exhibits degradation in the hydrogen side for both samples, which appears to be greater for the composition with ZnO (Zn-15B(Ba), Figure 5.7 f).

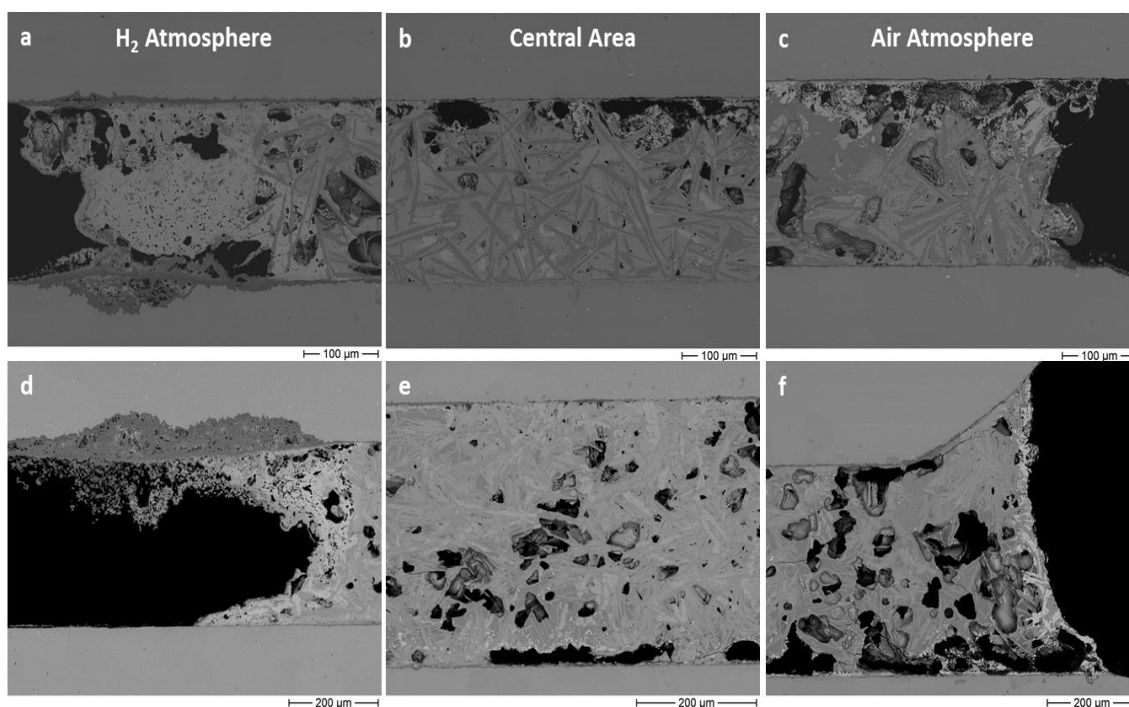


Figure 5.7 a, b and c. SEM micrographs corresponding to the cross section of sample 15B(Ba)-2 and d, e and f cross section of sample Zn-15B(Ba)-4, both after the dual atmosphere experiment; a and d hydrogen side, b and e, center of the sample, c and f air side.

Figure 5.8 provide a compositional and microstructural analysis of the different areas of sample 15B(Ba)-2. Figure 8 shows the cross section of specimen 15B(Ba)-2 at the air side (a), at the hydrogen side (b), and at the central area (c and d). Spectrum 1 shows the presence of Ba, Cr and O, in a ratio which indicates the formation of  $\text{BaCrO}_4$  growing at the steel/glass-ceramic interface in contact with air according to equation 5.1 [13] (triple-phase boundary), whereas Spectrum 2 also indicates the formation of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . The generation of these two corrosion products could lead to the delamination of the glass-ceramic from the steel at the air side, due to both Cr depletion from the steel [4] and the high CTE of  $\text{BaCrO}_4$ , which may promote the

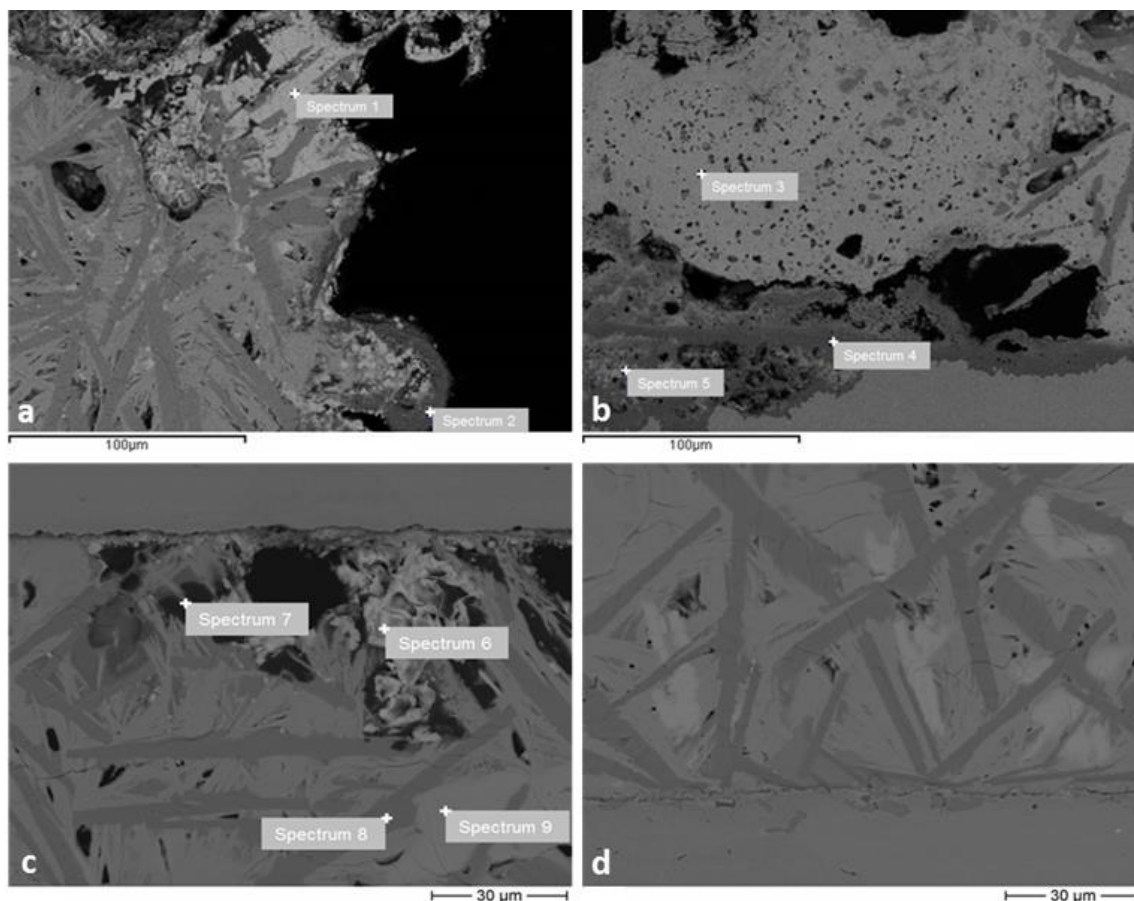


physical separation of the interface [14]. No evidence of the formation of other corrosion products, such as Fe oxides, was found at the air side (Figure 5.8 a). Although  $\text{BaCrO}_4$  and  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  formation takes place, the glass-ceramic sealant remains joined over the whole area as mentioned before. The sandwich sample remains very strongly adhered although it is no longer gas-tight. A real macroscopic delamination would lead to an increase of resistivity and large hydrogen leaks, which would have triggered the hydrogen detector to arrest the measurement device. It is possible, therefore, to affirm that that no macroscopic delamination did take place.



A more complicated microstructure is observed in Figure 5.8 b, at the hydrogen-exposed side. Spectrum 3 corresponds to a highly degraded area of the glass-ceramic, which is particularly enriched in iron nodules, creating the risk of a short circuit. No substantial Ba/Cr-rich oxide zone is observed at the edge of the glass sealant at the hydrogen side, with only a thin chromium-rich oxide layer formed (spectrum 4). Components such as Si and Ba (spectrum 5) which have diffused from the glass can be found beneath this layer.

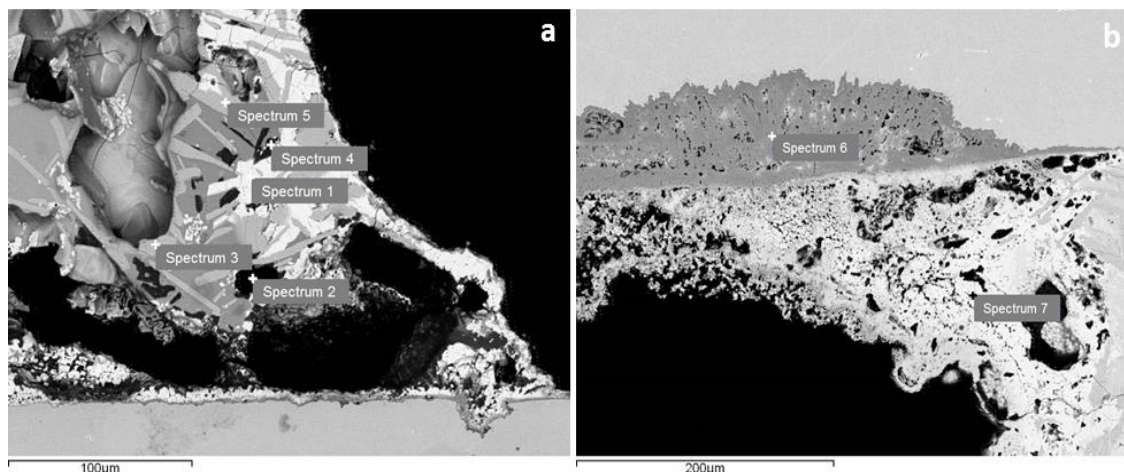
Figure 5.8 c and d show the central zone of the 15B(Ba)-2 sample. In the upper part, there is again significant formation of  $\text{BaCrO}_4$  (spectrum 6) which is not visible in the lower part (Figure 5.8 d), where there is a perfect adhesion between the glass-ceramic and the steel. The difference of the interfaces can be explained by the application of the sealant as a paste on one side of the sandwich sample. The spreading of the paste acts as a coating and reduces the partial pressure of oxygen during the joining process, preventing the chromium oxide formation and subsequent reactions. Spectrum 8 (darker crystals) and spectrum 9 corresponds to  $\text{BaMg}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  and  $\text{BaSi}_2\text{O}_5$  crystals, respectively.



Spectrum (at %)	O	Mg	Si	Ba	Cr	Mn	Fe
1	66.3	-	-	17.5	16.3	-	-
2	59.4	11.2	1.9	1.2	23.3	1.8	0.6
3	60.6	2.7	15.7	14.5	0.8	0.4	<b>5.4</b>
4	<b>62.3</b>	2.0	0.3	0.5	<b>31.5</b>	0.8	2.6
5	<b>63.1</b>	0.8	9.9	9.5	13.0	0.5	3.2
6	<b>39.2</b>	-	2.6	<b>30.9</b>	<b>24.9</b>	-	0.9
7	60.9	17.1	19.7	0.3	-	1.9	0.2
8	61.1	14.7	16.1	8.1	-	-	-
9	64.7	-	23.0	12.3	-	-	-

Figure 5.8 SEM micrographs and EDX analysis of a cross section of specimen 15B(Ba)-2 exposed for 1500 h in a hydrogen/air dual atmosphere. a) Air side, b) Hydrogen side, c and d) Central area, top (c) and bottom (d) of sandwich samples.

EDX results of exposure to the air atmosphere for Zn-15B(Ba)-4 sample (Figure 5.9 a) indicated also the formation of  $\text{BaCrO}_4$  at the air side. On the hydrogen side (Figure 5.9 b), considerable internal oxidation of the steel and diffusion of Fe in the glass-ceramic were found. The surface of the steel is bulged, probably due to the extensive formation of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . This phenomenon might be the explanation of the high leakage rates after the dismounting of samples as cracks might occur due to the emerging unevenness of the surface.



Spectrum (at %)	O	Mg	Si	S	Cl	Cr	Mn	Fe	Zn	Ba
1	<b>65.7</b>	-	-	0.5	-	<b>16.3</b>	-	-	-	<b>17.5</b>
2	53.4	-	2.4	-	43.6	-	-	-	-	0.7
3	61.6	8.0	16.1	-	-	-	-	-	6.8	7.6
4	63.9	-	34.1	-	-	0.9	-	-	-	1.2
5	63.4	5.8	16.1	-	-	1.0	-	-	5.2	8.5
6	<b>61.4</b>	0.9	-	-	-	<b>23.9</b>	1.1	12.5	-	0.3
7	58.2	3.5	16.3	-	-	0.5	0.5	2.7	1.8	16.5

Figure 5.9 SEM micrographs and EDX analysis of a cross section of specimen Zn-15B(Ba)-4 exposed for 1500 h in a hydrogen/air dual atmosphere. a) Air side and b) Hydrogen side.

In the central area of the sample, the formation of a thin layer of ca. 5µm between the glass-ceramic and Crofer22APU ( Figure 5.10) can be observed; a linear EDX analysis of this layer (Figure 5.10) indicates the presence of Cr, Mn and O revealing the probable formation of a  $(\text{Mn, Cr})_3\text{O}_4$  spinel [15].

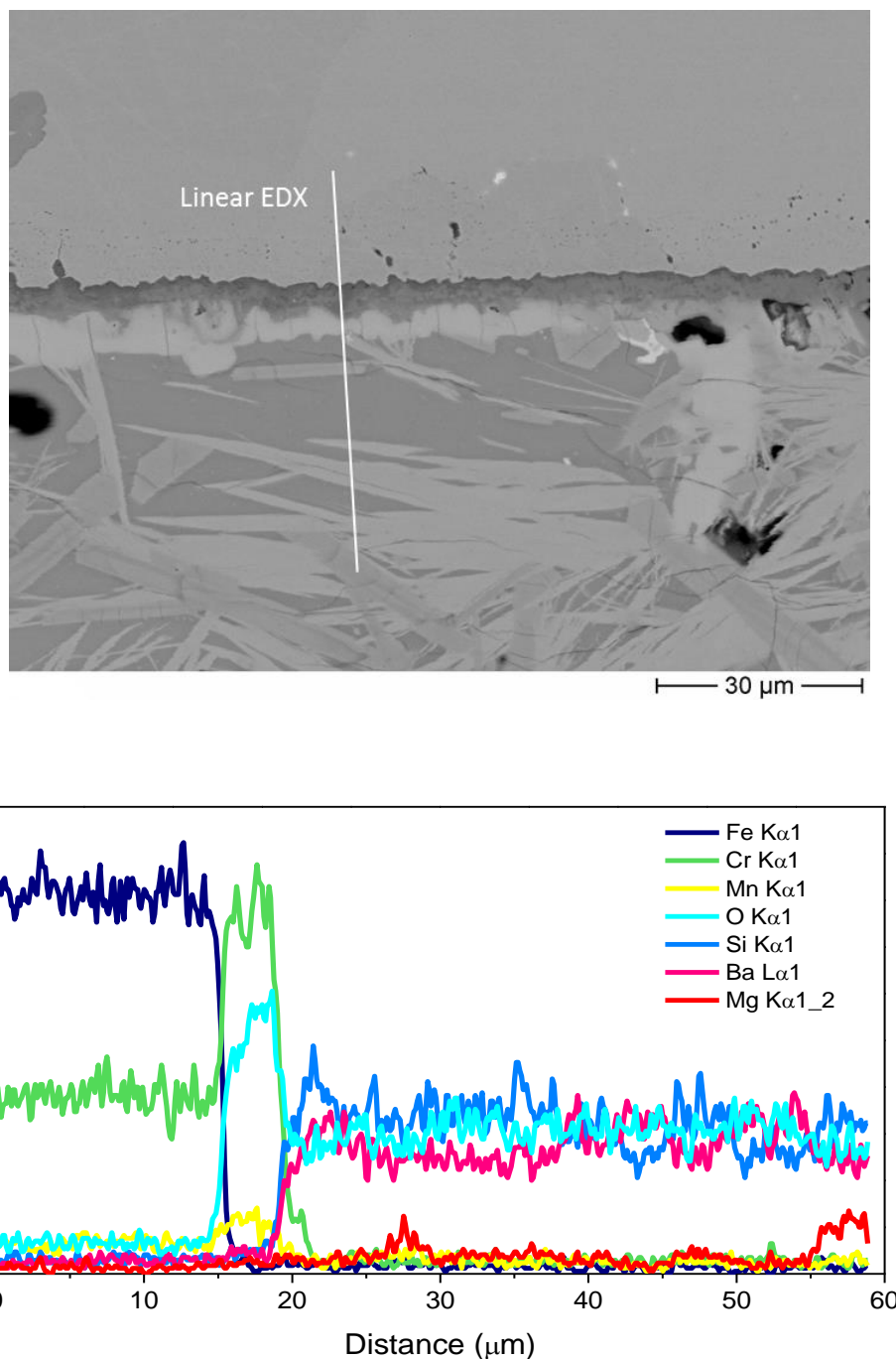


Figure 5.10 Top, SEM micrograph of a cross section of specimen Zn-15B(Ba)-4 exposed for 1500 h in a hydrogen/air dual atmosphere, central area; and bottom EDX linear analysis of glass-ceramic/Crofer22APU interface.

Despite the fact that the resistivity of  $\text{BaCrO}_4$  is not known, a study of its properties has revealed that the electrical behaviour is likely to be non-metallic [16,17].  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  has high electrical conductivity at high temperatures ( $0.1\text{-}1\text{ S m}^{-1}$  at  $800^\circ\text{C}$ ) [18–20]. These two corrosion products, which are present in both compositions, appear to be responsible for the small decrease in resistivity values during the dual-atmosphere experiment. In addition, the

presence of  $(\text{Mn,Cr})_3\text{O}_4$  spinel (which has also a high electrical conductivity [15,21,22]) in Zn-15B(Ba) composition, together with its intrinsic lower values of resistivity compared with the 15B(Ba) composition, are the most probably reasons why this glass-ceramic does not meet the electrical requirements. Additionally, although important degradation of the interfaces occurs at the hydrogen side for both compositions, the extent of degradation in the ZnO-containing glass is the probable cause of short-circuiting in these samples.

## 5.5 Conclusions

Two glass-ceramic compositions  $40\text{SiO}_2\cdot 15\text{B}_2\text{O}_3\cdot 27\text{BaO}\cdot 18\text{MgO}$  (mol %) (15B(Ba)) and  $40\text{SiO}_2\cdot 15\text{B}_2\text{O}_3\cdot 27\text{BaO}\cdot 10\text{MgO}\cdot 8\text{ZnO}$  (mol %) (Zn-15B(Ba)), suitable for sealing SOFC have been obtained which crystallize phases with long-term stability. No boron volatilization was measured after prolonged thermal treatments in air at  $800^\circ\text{C}$  up to 1500 hours employing ICP-OES and  $^{11}\text{B}$ -NMR. The partial substitution of MgO by ZnO (Zn-15B(Ba)) in the glass seems not to significantly affect the boron coordination within the glass matrix. However, substitution with ZnO promotes an increase in electrical conductivity and activation energy, as determined by impedance spectroscopy.

Employing SOFC testing conditions similar to those of a real stack is critical for evaluating the performance of sealing materials. To this end, the two glass compositions were tested under SOFC simulated working conditions via a dual-atmosphere set-up. The addition of ZnO brings about a decrease in the electrical resistance observed in the dual-atmosphere experiment, with respect to the ZnO-free composition. The experiment reveals a higher degree of corrosion of the interconnector steel Crofer22APU in contact with 97 %  $\text{H}_2$  /3%  $\text{H}_2\text{O}$  atmosphere than in air, especially for the ZnO-containing composition. Such corrosion could lead to a future short-circuit.

In spite of 15B(Ba) composition presents greater stability in the dual-atmosphere experiment and lower electrical conductivity than Zn-15B(Ba) composition, the level of found corrosion of joins both in wet  $\text{H}_2$  as in air atmosphere discard this seal for its use for long-term operation in SOFC. As has been discussed in the previous chapter, to reduce the degradation of the seal and its interfaces with steel, the boron oxide content should be kept  $\leq 10$  % mol, owing to this oxide have lower stability comparing with others alkaline-earth oxides and the possible volatilization of this oxide in wet reducing atmosphere ( $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ ) which may promote the degradation of the seal.

## 5.6 References

- [1] N.H. Menzler, D. Sebold, M. Zahid, S.M. Gross, T. Koppitz, Interaction of metallic SOFC interconnect materials with glass–ceramic sealant in various atmospheres, *J. Power Sources*. 152 (2005) 156–167. doi:10.1016/j.jpowsour.2005.02.072.
- [2] V. Haanappel, V. Shemet, I. Vinke, W. Quadackers, A novel method to evaluate the suitability of glass sealant-alloy combinations under SOFC stack conditions, *J. Power Sources*. 141 (2005) 102–107. doi:10.1016/j.jpowsour.2004.08.053.
- [3] V.A.C. Haanappel, V. Shemet, I.C. Vinke, S.M. Gross, T. Koppitz, N.H. Menzler, et al., Evaluation of the suitability of various glass sealant-alloy combinations under SOFC stack conditions, *J. Mater. Sci.* 40 (2005) 1583–1592. doi:10.1007/s10853-005-0657-0.
- [4] V.A.C. Haanappel, V. Shemet, S.M. Gross, T. Koppitz, N.H. Menzler, M. Zahid, et al., Behaviour of various glass–ceramic sealants with ferritic steels under simulated SOFC stack conditions, *J. Power Sources*. 150 (2005) 86–100. doi:10.1016/j.jpowsour.2005.02.015.
- [5] Y.-S. Chou, J.W. Stevenson, G.-G. Xia, Z.-G. Yang, Electrical stability of a novel sealing glass with (Mn,Co)-spinel coated Crofer22APU in a simulated SOFC dual environment, *J. Power Sources*. 195 (2010) 5666–5673. doi:10.1016/j.jpowsour.2010.03.052.
- [6] D. Massiot, F. Fayon, M. Capron, I. King, S. Le Calvé, B. Alonso, et al., Modelling one- and two-dimensional solid-state NMR spectra, *Magn. Reson. Chem.* 40 (2002) 70–76. doi:10.1002/mrc.984.
- [7] S. Sen, Z. Xu, J.F. Stebbins, Temperature dependent structural changes in borate, borosilicate and boroaluminate liquids: high-resolution  $^{11}\text{B}$ ,  $^{29}\text{Si}$  and  $^{27}\text{Al}$  NMR studies, *J. Non. Cryst. Solids*. 226 (1998) 29–40. doi:10.1016/S0022-3093(97)00491-2.
- [8] O.L.G. Alderman, D. Iuga, A.P. Howes, D. Holland, R. Dupree, Double rotation  $^{11}\text{B}$  NMR applied to polycrystalline barium borates, *Phys. Chem. Glas. Eur. J. Glas. Sci. Technol. Part B*. 53 (2012) 132–140.
- [9] C. Lara, M.J. Pascual, R. Keding, A. Durán, Electrical behaviour of glass–ceramics in the systems  $\text{RO-BaO-SiO}_2$  ( $\text{R}=\text{Mg, Zn}$ ) for sealing SOFCs, *J. Power Sources*. 157 (2006) 377–384. doi:10.1016/j.jpowsour.2005.07.084.

- [10] E.M. Levin, G.M. Ugrinic, The system barium oxide-boric oxide-silica, *J. Res. Natl. Bur. Stand.* (1934). 51 (1953) 37. doi:10.6028/jres.051.005.
- [11] K. Eichler, G. Solow, P. Otschik, W. Scha, BAS (  $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  ) -glasses for High Temperature Applications, *J. Eur. Ceram. Soc.* 19 (1999) 1101–1104.
- [12] D.U. Tulyaganov, A.A. Reddy, V. V. Kharton, J.M.F. Ferreira, Aluminosilicate-based sealants for SOFCs and other electrochemical applications – A brief review, *J. Power Sources*. 242 (2013) 486–502. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.05.099.
- [13] Z. Yang, G. Xia, K.D. Meinhardt, K.S. Weil, J.W. Stevenson, K. Scott, Chemical Stability of Glass Seal Interfaces in Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells, *J. Mater. Eng. Perform.* 22 (2003) 2892–2899. doi:10.1007/s11665-013-0731-8.
- [14] J.W. Fergus, Sealants for solid oxide fuel cells, *J. Power Sources*. 147 (2005) 46–57. doi:10.1016/j.jpowsour.2005.05.002.
- [15] Z. Yang, J.S. Hardy, M.S. Walker, G. Xia, S.P. Simner, J.W. Stevenson, Structure and Conductivity of Thermally Grown Scales on Ferritic Fe-Cr-Mn Steel for SOFC Interconnect Applications, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) A1825. doi:10.1149/1.1797031.
- [16] P. Parhi, V. Manivannan, Novel microwave initiated synthesis of  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  and  $\text{MCrO}_4$  (M=Ca, Sr, Ba, Pb), *J. Alloys Compd.* 469 (2009) 558–564. doi:10.1016/j.jallcom.2008.02.010.
- [17] Y.-S. Chou, J.W. Stevenson, K.D. Meinhardt, Electrical stability of a novel refractory sealing glass in a dual environment for solid oxide fuel cell applications, *J. Am. Ceram. Soc.* 93 (2010) 618–623. doi:10.1111/j.1551-2916.2009.03466.x.
- [18] P. Kofstad, R. Bredesen, High temperature corrosion in SOFC environments, *Solid State Ionics*. 52 (1992) 69–75. doi:10.1016/0167-2738(92)90092-4.
- [19] P. Kofstad, Nonstoichiometry, Diffusion and Electrical Conductivity in Binary Metal Oxides, Wiley-Interscience, New York, 1972.
- [20] P. Kofstad, Proceedings of the 2nd European Solid Oxide Fuel Cell Forum, in: B. Thorstensen (Ed.), *Proc. 2nd Eur. Solid Oxide Fuel Cell Forum, The European SOFC Forum*, 1996: p. 479.

- [21] J.P. Abeilan, V. Shemet, F. Tietz, L. Singheiser, W.J. Quadakkers, Solid Oxide Fuel Cells VII, in: S.C. Singha, H. Yokokawa (Eds.), Electrochem. Soc. Proc. Ser., Pennington, NJ, 2001: p. 811.
- [22] O. Teller, W.A. Meulenbergh, F. Tietz, E. Wessel, W.J. Quadakkers, Solid Oxide Fuel Cells VII, in: S.C. Singhal, H. Yokokawa (Eds.), Electrochem. Soc. Proc. Ser., Pennington, NJ, 2001: p. 895.



## **CAPÍTULO 6**

---

### **Caracterización y propiedades de las composiciones seleccionadas**



## **6 Caracterización y propiedades de las composiciones seleccionadas**

### **6.1 Introducción**

Una vez analizadas las composiciones vítreas más adecuadas para su uso como sellos a partir de los resultados obtenidos en el Capítulo 4 y descartadas las composiciones con ZnO analizadas en el capítulo 5 debido a sus mayores valores de conductividad y degradación en atmosfera dual, a lo largo de este capítulo se ha realizado una completa caracterización de las dos composiciones seleccionadas: 7.5B(Ba) y 10B(Sr).

La caracterización realizada se ha llevado a cabo de acuerdo a los requisitos de estos materiales descritos en el Capítulo 2, con el fin de determinar si los vitrocerámicos cumplen dichos requisitos. De esta manera se ha analizado la composición química de los vidrios seleccionados y el comportamiento de su viscosidad con la temperatura. Una vez seleccionados los tamaños de partícula y las velocidades de calentamiento óptimas para cada composición, se han obtenido los vitrocerámicos de los que se ha estudiado su densificación y contracción así como las fases cristalinas presentes en los mismos, su microestructura y el mecanismo de cristalización de los mismos. Además se ha estudiado la estructura del óxido de boro en los vidrios de partida y su evolución en la estructura del vitrocerámico tras largos periodos de tratamiento térmico.

A lo largo de este capítulo no sólo se ha realizado una completa caracterización térmica y estructural sino que también se han analizado algunas propiedades de los vitrocerámicos obtenidos como la dilatación, la viscosidad y la conductividad eléctrica a alta temperatura.

### **6.2 Análisis químico**

Los análisis químicos de los vidrios seleccionados se llevaron a cabo con dos objetivos. El primero para tener un control de la concentración de los óxidos formadores y modificadores y con ello del proceso de fusión. El segundo objetivo fue la identificación de la posible volatilización del  $B_2O_3$  debido a la alta temperatura de fusión empleada y a su menor estabilidad térmica comparado con el resto de óxidos alcalinotérreos [1] empleados en estas composiciones. La identificación de posibles volatilizaciones de este óxido en la estructura final del vidrio es de gran importancia, ya que este tiene una gran influencia en las propiedades de mojado del vidrio y por lo tanto, en la adherencia del mismo, como se observó a lo largo del

capítulo 4. Los vidrios fueron analizados de acuerdo al procedimiento experimental descrito en el capítulo 3, los resultados obtenidos para las dos composiciones seleccionadas se representan en la Tabla 6.1, en % molar y % en peso analizado y teórico.

*Tabla 6.1 Composiciones teóricas y analizadas para los vidrios seleccionados.*

Vidrio	7.5B(Ba)				10B(Sr)			
	Teórico		Analizado		Teórico		Analizado	
	% Mol	% Peso	% Mol	% Peso	% Mol	% Peso	% Mol	% Peso
SiO <sub>2</sub> (±0.3)	47.5	34.6	48.95	35.4	45	39.05	45.77	39.50
MgO (±0.05)	18	8.8	15.67	7.60	18	10.48	17.03	9.86
BaO (±0.3**)	27	50.2	26.93	49.7	-	-	0.60	0.27
SrO (±0.3**)	-	-	0.09	0.11	27	40.41	26.41	39.3
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (±0.05)	7.5	6.3	7.52	6.30	10	10.06	10.00	10.00
K <sub>2</sub> O (±0.03)	-	-	0.19	0.21	-	-	0.16	0.22
Na <sub>2</sub> O (±0.05)	-	-	0.66	0.49	-	-	0.20	0.18
CaO (±0.02)	-	-	-	-	-	-	0.15	0.12

\*Desviaciones para las medidas de % peso. \*\*Desviaciones de ±0.03 y 0.02 para BaO y SrO respectivamente, cuando se encuentran en concentración menor del 3%.

Observando los resultados obtenidos no se ha detectado un gran cambio en la composición de ninguno de los vidrios analizados. Todos los componentes mayoritarios presentan una variación mínima de los porcentajes, excepto para el MgO que disminuye en ambos vidrios, presentándose pérdidas del 6 y 14% en peso para la composición de Sr y Ba, respectivamente. Estas pérdidas pueden estar asociadas a volatilizaciones con la temperatura de este óxido.

En cambio, no se observó volatilización del B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tras el proceso de fusión, ya que ambas composiciones muestran prácticamente los mismos valores analizados y teóricos. Si aparecen diversas impurezas en ambas composiciones de óxidos alcalinos y alcalinotérreos, que pueden proceder de las impurezas en materiales primas y de contaminaciones durante el proceso de fusión.

### 6.3 Curvas viscosidad-temperatura

Para la obtención de una buena unión entre los materiales a sellar es de gran importancia el uso de una adecuada relación viscosidad-temperatura durante el sellado. Debido al amplio rango de los valores de viscosidad de los vidrios con la temperatura, se ha realizado un estudio de la variación de la viscosidad con la temperatura para las dos composiciones seleccionadas

combinando medidas realizadas por rotación (rango viscosidad:  $10^4$ – $10^1$  dPa.s, zona de alta temperatura) y “beam-bending” (rango viscosidad:  $10^{13}$ – $10^9$  dPa.s, zona de baja temperatura).

Los puntos experimentales obtenidos se representan en la Figura 6.1 a, estos puntos han sido ajustados a dos ecuaciones, VFT y MYEGA, presentándose los datos de los ajustes obtenidos en la Tabla 6.2. Como se observa en la Figura 6.1 a, ambas ecuaciones proporcionan aproximadamente el mismo ajuste, ya que las curvas obtenidas son prácticamente coincidentes. Todos los ajustes de los modelos presentaron un coeficiente de regresión ( $r^2$ ) de 0.99 o superior. Al representar los valores de viscosidad obtenidos frente a la temperatura reducida de los vidrios ( $T_g/T$ ) (Figura 6.1.b) se puede ver la evolución de la fragilidad de las composiciones estudiadas. La Figura 6.1.b también muestra el ajuste de los valores a la ecuación MYEGA (ya que fue el mejor ajuste obtenido para ambas composiciones) y los valores de fragilidad ( $m$ ) obtenidos por este modelo, se han incluido en esta figura los valores experimentales obtenidos para el vidrio de ventana y la sílice ( $\text{SiO}_2$ ) [2] con el objetivo de poder comparar gráficamente la fragilidad de estos vidrios con las composiciones estudiadas.

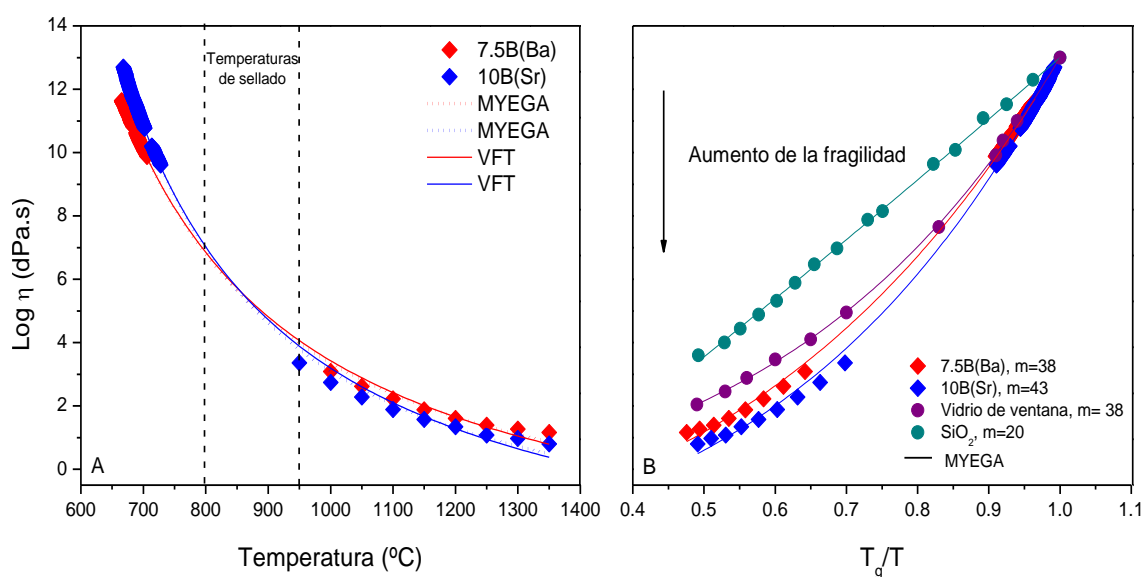


Figura 6.1 A) Curvas viscosidad-temperatura para los vidrios 7.5B(Ba) y 10B(Sr). Ajustes de los datos experimentales: ecuación VFT (líneas continuas) y ecuación MYEGA (líneas de puntos). B) Curvas viscosidad frente a  $T_g/T$  para los vidrios 7.5B(Ba), 10B(Sr), Vidrio de ventana y Sílice, las líneas continuas muestran el ajuste obtenido empleando la ecuación MYEGA.

Mediante los modelos VFT y MYEGA se pueden conocer los valores de viscosidad para las composiciones estudiadas dentro del rango de viscosidades entre  $10^4$ – $10^9$  dPa.s con la suficiente precisión, ya que es un rango de viscosidades en las cuales es difícil medir la viscosidad experimentalmente debido a la posible cristalización de los vidrios. Este rango de

viscosidades cobra especial importancia para los sellos ya que las temperaturas de sellado para este tipo de pilas se encuentra en el rango de temperaturas que corresponde con esas viscosidades (típicamente entre 800-950°C). Además otros procesos como la densificación, la sinterización y la reacción con las interfaces de los materiales a sellar, procesos claves para el buen funcionamiento del sello también tendrán lugar en este intervalo. Debido a que las dos composiciones de vidrio seleccionadas presentan una viscosidad entre  $10^4$ - $10^7$  dPa.s en el rango típico de temperaturas para el sellado (800-950°C) cabe esperar que se produzca una buena unión con el resto de materiales de la pila.

Como se puede observar en la Figura 6.1.a ambas composiciones presentan similares valores de viscosidad, aunque se produce un cruce de las curvas observándose pequeñas diferencias a alta y baja temperatura. A altas temperaturas el vidrio 10B(Sr) muestra menores valores de viscosidad, presentando diferencias en la viscosidad menores de  $\log \eta \sim 0.5$  respecto al vidrio 7.5B(Ba). Este comportamiento es debido a que el vidrio 7.5B(Ba) posee un mayor contenido en sílice que el vidrio 10B(Sr), y es la sílice la que provoca un aumento de la viscosidad a altas temperaturas. Además el vidrio 10B(Sr) tiene mayor contenido en  $B_2O_3$  que el vidrio 7.5B(Ba), por lo que posee mayor concentración de unidades triangulares planas  $BO_3$  que presentan menor estabilidad que las tetraédricas y debilitan la estructura de la red vítrea provocando una disminución de la viscosidad a alta temperatura.

A bajas temperaturas este comportamiento se invierte y es el vidrio 7.5B(Ba) el que presenta menores valores de viscosidad con una diferencia máxima menor de  $\log \eta \sim 1$ . A bajas temperaturas la cohesión de la red vítrea aumenta y con ello la viscosidad, en este caso la intensidad de los enlaces y el grado de fragmentación reticular que tenía gran influencia en la viscosidad a alta temperatura pierde relevancia y otros factores como el índice de coordinación, el radio iónico y la polarizabilidad de los cationes modificadores son los que determinan la viscosidad del vidrio [3]. La mayor viscosidad de la composición 10B(Sr) a baja temperatura se explica debido a la sustitución total del BaO por SrO sobre el sistema inicial; para radios iónicos similares, la mayor polarizabilidad del  $Ba^{+2}$  frente al  $Sr^{+2}$  [4] provoca que este se deforme más fácilmente y ceda ante las fuerzas de deslizamiento que estimulan el flujo viscoso provocando así una disminución en la viscosidad a baja temperatura.

Si se presta atención a los valores obtenidos empleando las ecuaciones VFT y MYEGA representados en la Tabla 6.2, se puede observar que ambos ajustes presentan casi el mismo valor de  $T_g$  y  $m$ , difiriendo ligeramente en el valor del  $\log \eta$  a temperatura infinita. Los valores de  $T_g$  obtenidos mediante estos dos modelos son ligeramente menores a los valores medidos

por dilatometría presentados en el Capítulo 4, la desviación entre estos resultados es menor del 2%.

*Tabla 6.2 Parámetros de ajuste de las ecuaciones de viscosidad VFT y MYEGA para las dos composiciones estudiadas.*

Ajuste	VFT			MYEGA		
Parámetro	$\log \eta_{\infty}$	$T_g$	m	$\log \eta_{\infty}$	$T_g$	m
7.5B(Ba)	-4	643	39	-3	642	38
10B(Sr)	-4	663	44	-3	663	43

Los valores de fragilidad (m) obtenidos, 38 para 7.5B(Ba) y 43 para 10B(Sr) son inferiores a los presentados por la sílice y similares al del vidrio de ventana, como se puede observar en la Figura 6.1.b. Si comparamos las dos composiciones estudiadas es el vidrio 10B(Sr) el que presenta mayor fragilidad, con lo que la estabilidad del vidrio 7.5B(Ba) será mayor y presentará menor variación de la viscosidad frente a los cambios de temperatura.

Otro factor que ayuda a la determinación de la fragilidad de un vidrio es el ratio de Doremus ( $R_D$ ) [5,6], cuanto mayor sea mayor será la fragilidad de un vidrio, como referencia se pueden tomar los valores de  $R_D$  de 1.42 para un vidrio de sílice [7] y de 2.16 para un vidrio de ventana [8]. La Tabla 6.3 muestra los valores de  $R_D$  obtenidos para los dos vidrios estudiados, los cuales son sensiblemente menores a los de la sílice pura. De nuevo el vidrio 10B(Sr) vuelve a presentar un valor ligeramente mayor que el vidrio 7.5B(Ba), por lo tanto los resultados de fragilidad obtenidos mediante las ecuaciones VFT y MYEGA siguen la misma tendencia que los obtenidos por  $R_D$ .

*Tabla 6.3 Valores de  $Q_H$ ,  $Q_L$  y  $R_D$  para las dos composiciones estudiadas.*

Vidrio	$Q_H$ (KJ/mol)	$Q_L$ (KJ/mol)	$R_D$
7.5B(Ba)	780	220	3.5
10B(Sr)	921	239	3.9

La energía de activación del flujo viscoso se ha calculado para todo el intervalo de temperaturas estudiado a partir del ajuste de las curvas de viscosidad obtenidas para la ecuación MYEGA y teniendo en cuenta que el flujo viscoso es un proceso activado térmicamente [9], los valores obtenidos se presentan en la Figura 6.2.

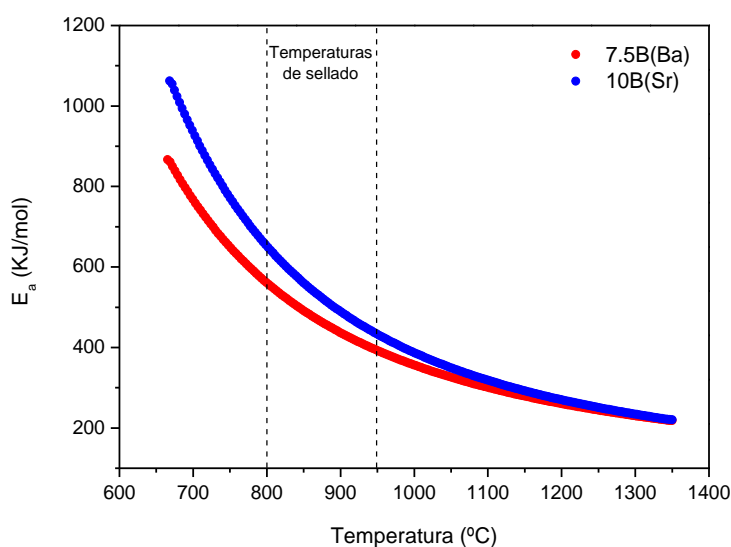


Figura 6.2 Energía de activación del flujo viscoso en función de la temperatura para los vidrios 7.5B(Ba) y 10B(Sr).

Debido a las fuertes vibraciones térmicas que se producen a alta temperatura la energía de activación del flujo viscoso es menor, ya que existen un mayor número de enlaces rotos y con ello una menor cohesión de la red vítrea de tal manera que el movimiento de iones a posiciones adyacentes se produce con mayor facilidad.

Como se observa en la Figura 6.2, a alta temperatura ambas composiciones presentan energía de activación similar, en cambio a baja temperatura la energía de activación difiere en aproximadamente en unos 200 KJ/mol. Teniendo en cuenta las temperaturas típicas de sellado de estas pilas habría que emplear una energía de activación en un rango entre 400 y 600 KJ/mol para el sellado de las dos composiciones estudiadas.

Si comparamos la viscosidad del vidrio 7.5B(Ba) con la viscosidad del vidrio de partida sin  $B_2O_3$ , (composición 55(Ba)) medida en una tesis previa [10], podemos observar la variación de esta propiedad con el contenido en sílice. Como podemos observar en la Figura 6.3.a, la incorporación de óxido de boro en el vidrio provoca una disminución en todo el rango de temperaturas. Además la adición de boro también influye en la fragilidad ya que el vidrio sin boro presenta un menor valor de  $m$  (Figura 6.3.b) más similar al que presenta la sílice ( $m \sim 20$ ). La adición de boro provoca un debilitamiento en la estructura de la red vítrea que causa a su vez una disminución en la viscosidad y un aumento en la fragilidad del vidrio.



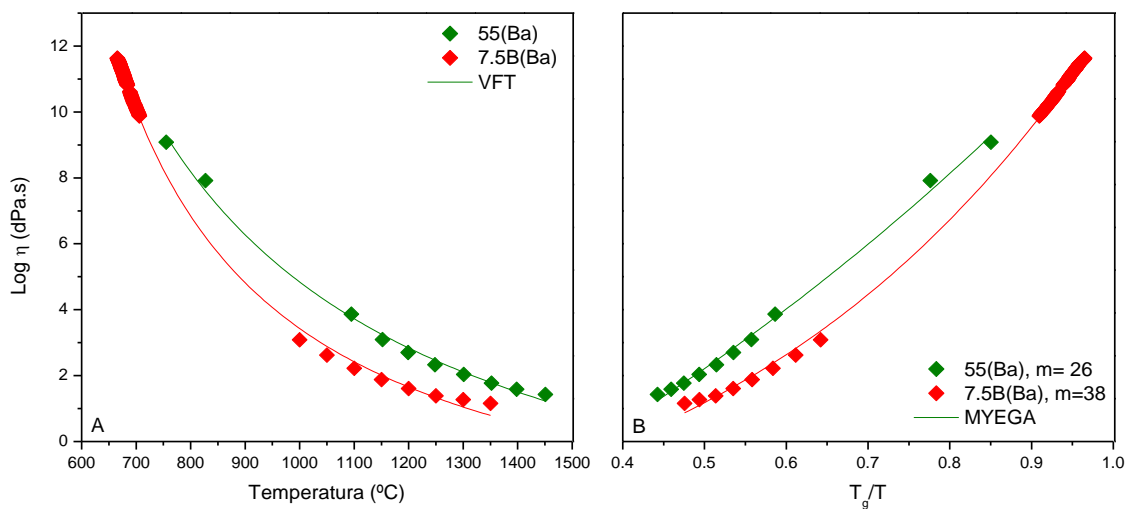


Figura 6.3 A) Curvas viscosidad-temperatura para los vidrios 55(Ba) y 7.5B(Ba). Ajustes de los datos experimentales: ecuación VFT (líneas continuas) y ecuación MYEGA (líneas de puntos). B) Curvas viscosidad frente a  $T_g/T$  para los vidrios 55(Ba) y 7.5B(Ba), las líneas continuas muestran el ajuste obtenido empleando la ecuación MYEGA.

#### 6.4 Elección de los tamaños de partícula

Con el objetivo de seleccionar los tamaños de partícula que presenten mejor densificación, se realizaron distintos tratamientos térmicos sobre pastillas prensadas en las mismas condiciones variando los tamaños de partícula. La temperatura del tratamiento térmico seleccionada fue 800°C debido a que es la temperatura típica de funcionamiento de las IT-SOFC.

Los tamaños de partícula empleados para la composición 7.5B(Ba) fueron obtenidos mediante molienda y tamizado (por los que los tamaños se encontraran por debajo de la luz de tamiz), los tamaños empleados fueron: < 63  $\mu\text{m}$ , < 80  $\mu\text{m}$ , 80-20  $\mu\text{m}$  y 100-20  $\mu\text{m}$ , en estos dos últimos tamaños se retiraron las partículas más finas con tamaño menor de 20  $\mu\text{m}$  para favorecer la densificación de las composiciones.

Las microestructuras de los vitrocerámicos obtenidos se muestran en la Figura 6.4. La microestructura de la muestra con tamaño de partícula < 63  $\mu\text{m}$  presenta un alto nivel de poros por lo que presentará una pobre densificación. Las pastillas de los demás tamaños presentan una estructura mucho más homogénea con presencia de cierta porosidad que parece ser cerrada. Visualmente, los tamaños de partícula de 80-20 y < 80  $\mu\text{m}$  parecen ser los que presentan mejor homogeneidad y densificación.

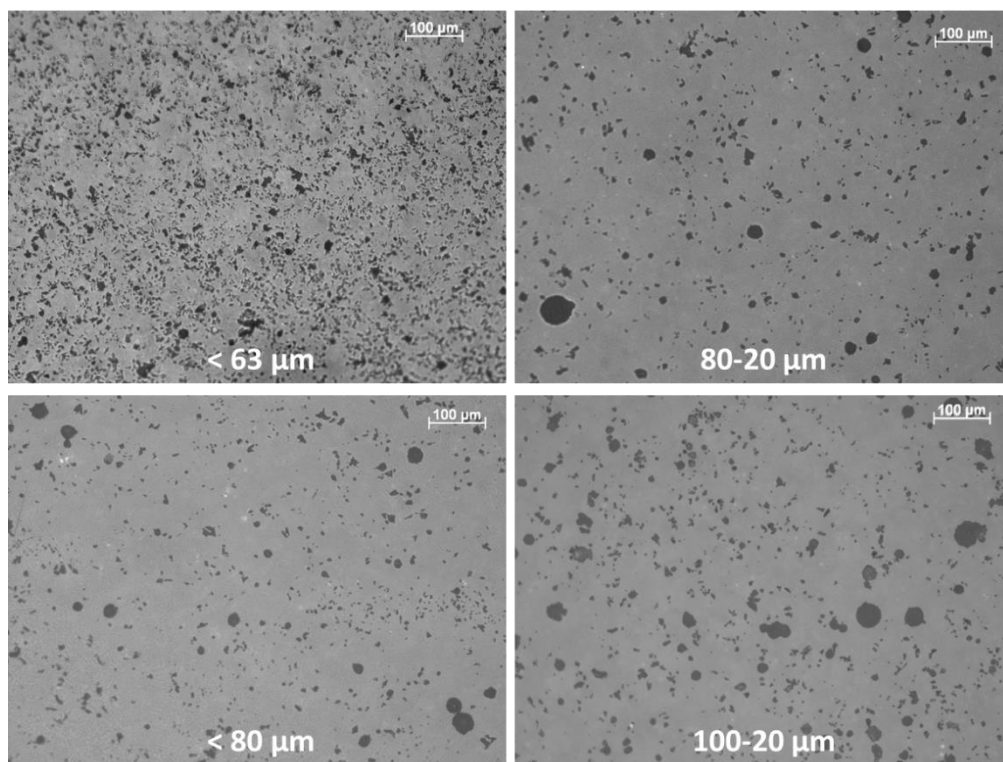


Figura 6.4 Microestructuras de la composición 7.5B(Ba) de muestras tratadas a 800°C durante 100h con distinto tamaño de partícula (microscopio óptico).

Para determinar el tamaño de partícula a emplear para esta composición se midió la densidad de las pastillas tratadas y se dividió esta densidad entre la densidad del vidrio en volumen (presentada en el capítulo 5) para conocer el grado de densificación respecto al material de partida, los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 6.4. Como se ha observado en las microscopías el tamaño de partícula que da lugar a peor densificación con (0.83) es el de < 63  $\mu\text{m}$ , los demás tamaños proporcionan densificaciones entre el 0.95-0.97. La mejor densificación se obtuvo para el tamaño 80-20  $\mu\text{m}$  con un valor de 0.97.

Tabla 6.4 Densidades para muestras de la composición 7.5B(Ba) con distinto tamaño de partícula tratadas durante 100h a 800°C.

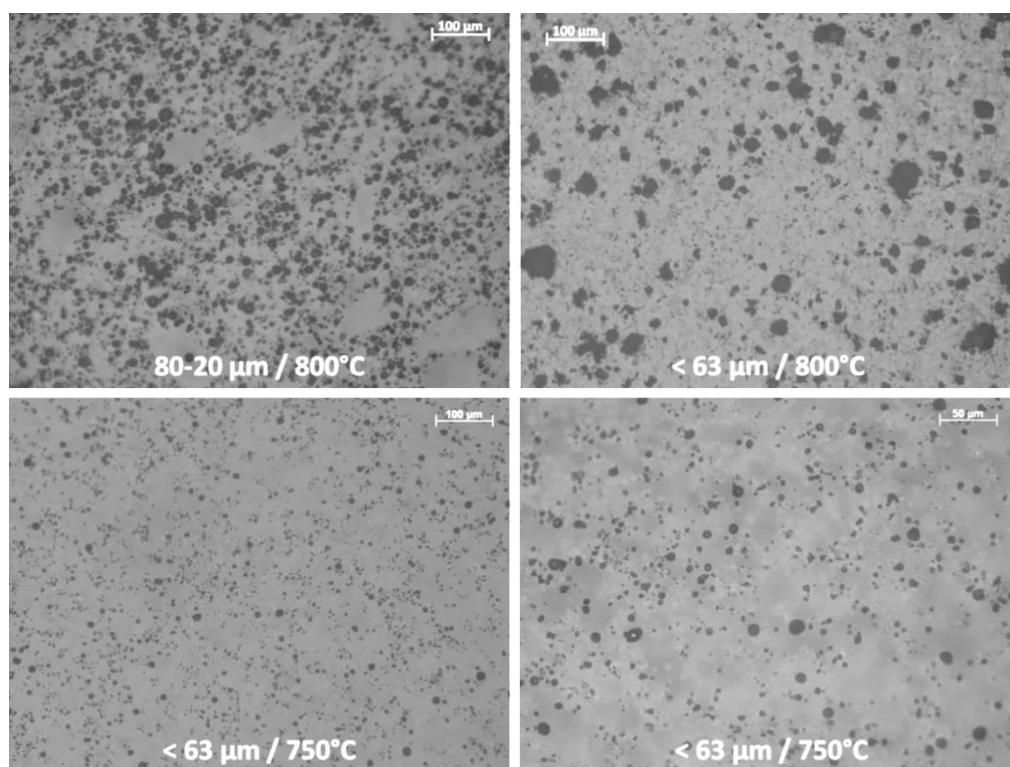
Tamaño de partícula	Densidad ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	$\rho_r$
< 63 $\mu\text{m}$	3.03	0.83
<80 $\mu\text{m}$	3.50	0.96
80-20 $\mu\text{m}$	3.52	0.97
100-20 $\mu\text{m}$	3.45	0.95

La optimización del tamaño de partícula para la composición 10B(Sr) se realizó de forma similar, se prepararon pastillas en las mismas condiciones y se trataron térmicamente durante 24h a 800°C, posteriormente se midió la densidad de las pastillas y se determinó el grado de densificación de las mismas respecto al vidrio inicial. Los resultados de densidad se muestran en la Tabla 6.5. Se investigaron 2 tamaños: 80-20  $\mu\text{m}$  y < 63  $\mu\text{m}$ , presentando densidades relativas de 0.83 y 0.98. Debido al reblandecimiento de esta composición a 800°C, se seleccionó el tamaño que presentó mejor densificación (< 63  $\mu\text{m}$ ) y se trató térmicamente a 750°C durante 24h para prevenir la deformación de la muestra y la pérdida de la forma geométrica, obteniéndose una densidad relativa de 0.99.

*Tabla 6.5 Densidades para muestras de la composición 10B(Sr) con distinto tamaño de partícula tratadas durante 24h.*

Tamaño de partícula	Densidad ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	$\rho_r$
80-20 $\mu\text{m}$ / 800°C	2.68	0.83
< 63 $\mu\text{m}$ / 800°C	3.19	0.98
< 63 $\mu\text{m}$ / 750°C	3.21	0.99

En la Figura 6.5 se presentan las microestructuras de las muestras de la composición 10B(Sr) con distinto tamaño de partícula. El tamaño 80-20  $\mu\text{m}$  es el que presenta mayor porosidad aunque posee zonas con buena densificación que parecen corresponder a la fase vítrea remanente. El tamaño < 63  $\mu\text{m}$  a 800°C da lugar a menor porosidad que el anterior, la disminución de 50°C en el tratamiento térmico para este tamaño además de mejorar la densidad ligeramente (de 0.98 a 0.99), consigue que la microestructura de la muestra sea mucho más homogénea obteniéndose poros mucho más pequeños y distribuidos uniformemente por todo el área. La muestra tratada a 750°C parece presentar también zonas de alta densificación con ausencia de poros pertenecientes a la fase vítrea remanente, como se puede observar en la última foto de la Figura 6.5 obtenida con un mayor aumento.



*Figura 6.5 Microestructuras de la composición 10B(Sr) de muestras tratadas durante 24h con distinto tamaño de partícula (microscopio óptico).*

Una vez observadas las densificaciones se seleccionaron los tamaños de partícula 80-20 y < 63  $\mu\text{m}$  para la composición 7.5B(Ba) y 10B(Sr), respectivamente.

### 6.5 Sinterización

Tras la selección de los tamaños adecuados se ha realizado un estudio de las cinéticas de sinterización empleando distintas velocidades de calentamiento a través de la microscopía de calefacción (MC). Además del tamaño seleccionado en la sección anterior, se ha estudiado un tamaño más fino que es el que se empleará posteriormente para la preparación de las uniones que se presentarán en el Capítulo 9. En la Figura 6.6 se presentan las distribuciones de partícula que se van a estudiar para los dos vidrios seleccionados.

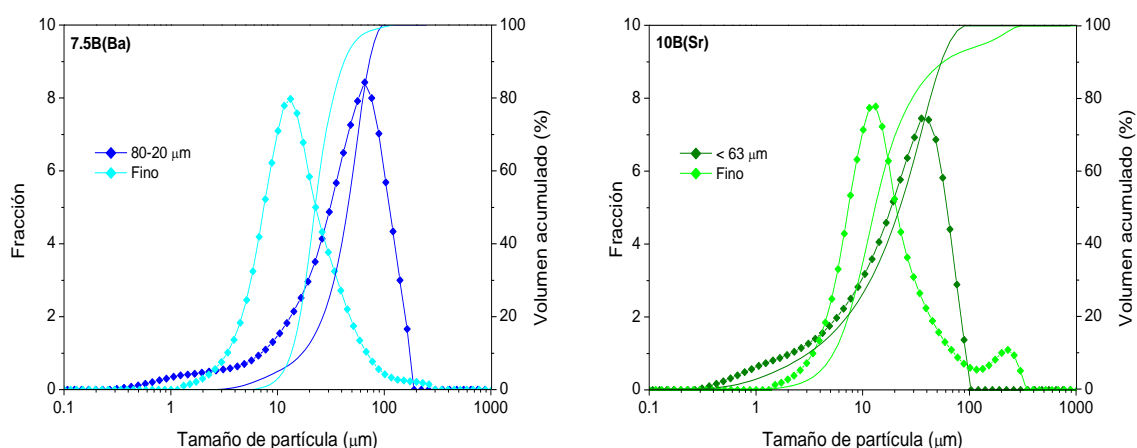


Figura 6.6 Distribución de tamaño de partícula para las dos fracciones estudiadas, izquierda composición 7.5B(Ba) y derecha 10B(Sr).

En la Tabla 6.6 se presentan los tamaños de partícula que se obtienen a partir de las distribuciones anteriores. Las distribuciones del tamaño fino presentan un carácter prácticamente monomodal para las dos composiciones, centradas ambas en  $\sim 13 \mu\text{m}$ . El tamaño fino de la composición 10B(Sr) presenta un pequeño pico a aproximadamente  $200 \mu\text{m}$ , correspondiente probablemente a una aglomeración de partículas debido a una mala dispersión del polvo de vidrio. Las fracciones de tamaño mayor presentan en ambas composiciones un carácter bimodal, con una pequeña cola correspondiente a tamaños de partículas pequeños y un pico grande centrado a  $\sim 39$  y  $65 \mu\text{m}$  para 10B(Sr) y 7.5B(Ba), respectivamente. Las posibles diferencias entre el tamaño fino y el  $< 63 \mu\text{m}$  para la composición de estroncio que se puedan observar posteriormente serán menores que entre los dos tamaños de la composición de bario, ya que estos dos tamaños son más similares.

Tabla 6.6 Tamaños de partícula para las composiciones seleccionadas ( $\pm 0.5 \mu\text{m}$ ).

Composición	Designación	D(v,0.1)	D(v,0.5)	D(v,0.9)
7.5B(Ba)	80-20 $\mu\text{m}$	8.1	44.5	100.6
	fino	5.3	13.0	38.7
10B(Sr)	< 63 $\mu\text{m}$	3.1	22.2	54.2
	fino	5.3	13.0	56.4

Para el estudio de la cinética de sinterización se emplearon 3 velocidades de calentamiento: 2, 5 y  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , las medidas se realizaron sobre sustratos de alúmina. La velocidad de arranque y sellado de las pilas suele ser lenta ya que si se emplea una velocidad muy alta se pueden

producir diferencias de temperaturas que causen tensiones en los materiales pudiéndose producir grietas y curvaturas que originen el fallo de la pila, por ello la velocidad más relevante para la aplicación del sello será la de 2°C/min. La Figura 6.7 y la Figura 6.8 muestran las curvas de MC para las composiciones 7.5B(Ba) y 10B(Sr), respectivamente. La Tabla 6.7 resume las temperaturas características obtenidas a partir de MC para ambas composiciones.

Como se observa gráficamente (Figura 6.7 y Figura 6.8) en ambas composiciones a medida que aumenta la velocidad de calentamiento se produce un retraso en el comienzo y fin de la sinterización, así como en el resto de procesos que lo siguen: reblandecimiento, media bola y fluencia. Al emplear un tamaño de partícula mayor se produce un efecto parecido, de tal manera que las temperaturas de inicio y fin de sinterización se retrasan ligeramente y son el resto de temperaturas las que se ven más afectadas por este factor; por ejemplo, la temperatura de reblandecimiento de la composición 7.5B(Ba) es la más afectada por el tamaño de partícula retrasándose ~ 200°C en el tamaño 80-20 µm respecto al tamaño fino (Figura 6.7 derecha y Tabla 6.7). Las expansiones en el área que se observan a alta temperatura tanto en la Figura 6.7 (izquierda) como en la Figura 6.8 están asociadas a un fenómeno de espumado y desgasificación que aumenta al disminuir el tamaño de partícula (por eso no se observa en el tamaño de partícula 80-20 µm) [11].

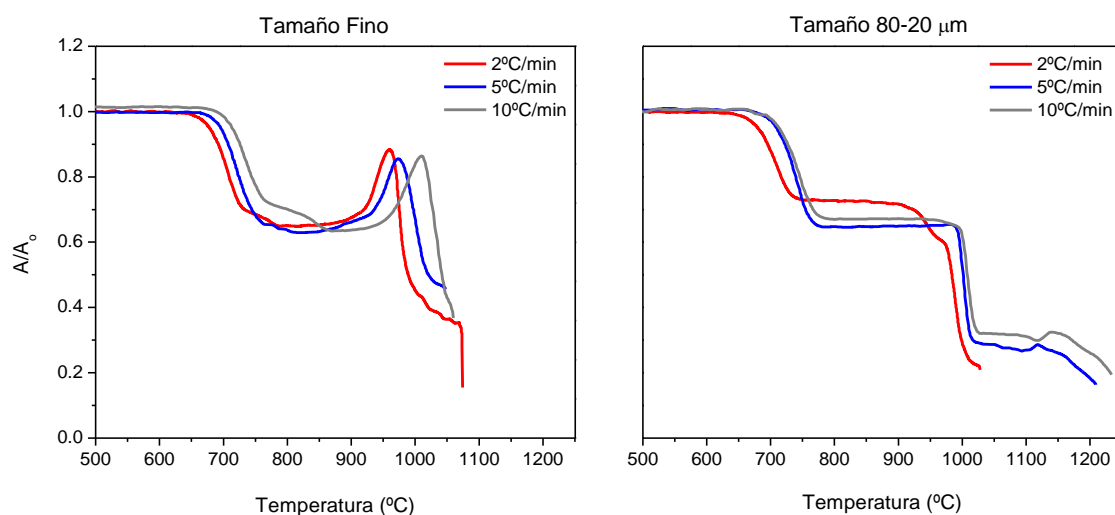


Figura 6.7 Curvas de MC para la composición 7.5B(Ba) en función del tamaño de partícula y velocidad de calentamiento. Izquierda tamaño fino, derecha tamaño 80-20 µm.

La composición 10B(Sr) sigue la misma tendencia que 7.5B(Ba), las temperaturas se retrasan al aumentar la velocidad de calentamiento y el tamaño de partícula, pero en este caso al utilizar un tamaño de partícula menor que el de la composición 7.5B(Ba) la temperatura de

reblandecimiento no se retrasa tanto. Esta composición también da lugar a expansiones en el área relacionadas también con el efecto de espumado y desgasificación descrito anteriormente, pero en este caso los dos tamaños de partícula presentan este efecto debido a que ambos tamaños son pequeños.

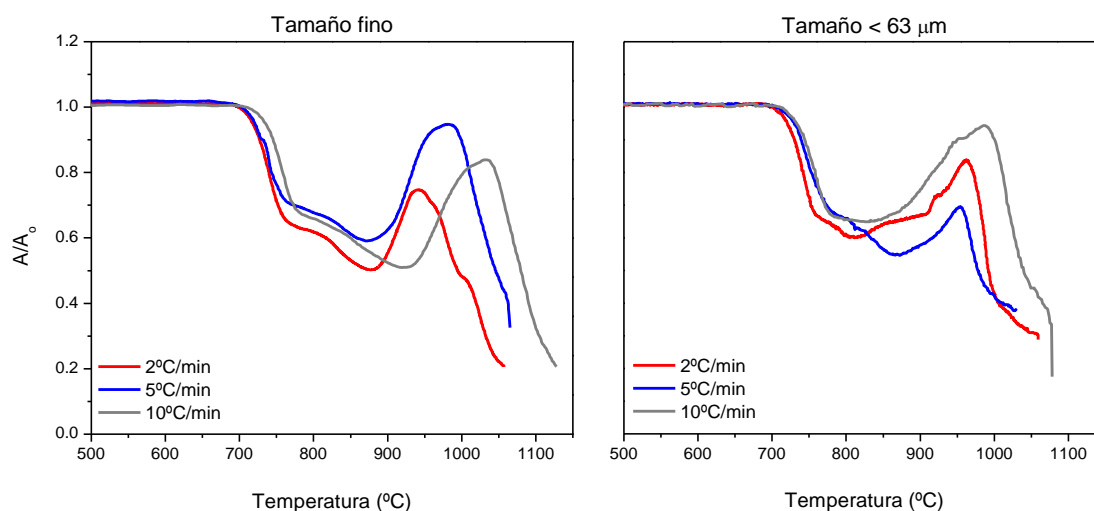


Figura 6.8 Curvas de MC para la composición 10B(Sr) en función del tamaño de partícula y velocidad de calentamiento. Izquierda tamaño fino, derecha tamaño < 63  $\mu\text{m}$ .

Tabla 6.7 Temperaturas características obtenidas a partir de las curvas de MC.

Vidrio	Fracción	Velocidad de calentamiento (°C/min)	$T_{FS} \pm 10$	$T_{MS} \pm 10$	$T_S \pm 10$	$T_{HB} \pm 3$	$T_F \pm 3$
(°C)							
7.5B(Ba)	Fino	2	673	723	778	974	1040
		5	694	740	790	990	1049
		10	703	752	807	1025	1060
	80-20 $\mu\text{m}$	2	673	729	970	988	1028
		5	704	761	995	1003	1090
		10	704	765	1000	1007	1102
10B(Sr)	Fino	2	717	754	800	867	1030
		5	719	755	810	906	1045
		10	734	771	826	921	1086
	< 63 $\mu\text{m}$	2	722	756	803	952	1030
		5	723	769	811	974	1041
		10	735	776	850	1010	1078

La Figura 6.9 y la Figura 6.10 representan las densificaciones del polvo de vidrio en función de la temperatura empleando distintas velocidades y tamaños de partícula para las

composiciones 7.5B(Ba) y 10B(Sr), respectivamente. Estas curvas han sido calculadas a partir de las curvas de MC y las densidades iniciales de las pastillas sin sinterizar tras el presado manual. La velocidad 10°C/min no será investigada en este caso, ya que es una velocidad muy alta tanto para el arranque de la pila como para el tratamiento de los vitrocerámicos pudiéndose producir la deformación de estos.

Si observamos la densificación inicial en ambas composiciones, se puede observar que el polvo fino consigue una densificación inicial mayor respecto al otro tamaño de partícula estudiado. Todas las curvas presentan la forma de función sigmoide.

Para la composición 7.5B(Ba) (Figura 6.9) se observa que los tamaños finos alcanzan densificaciones  $\geq 0.95$ , en cambio para el tamaño 80-20  $\mu\text{m}$  velocidades rápidas lentas (2°C/min) se obtienen densificaciones menores, en torno a 0.75. La mejor densificación se obtiene para la velocidad 5°C/min tanto en el tamaño fino como en el 80-20  $\mu\text{m}$ , alcanzándose densidades relativas muy altas de  $\sim 0.99$ , obteniéndose materiales que han densificado hasta prácticamente la densidad teórica.

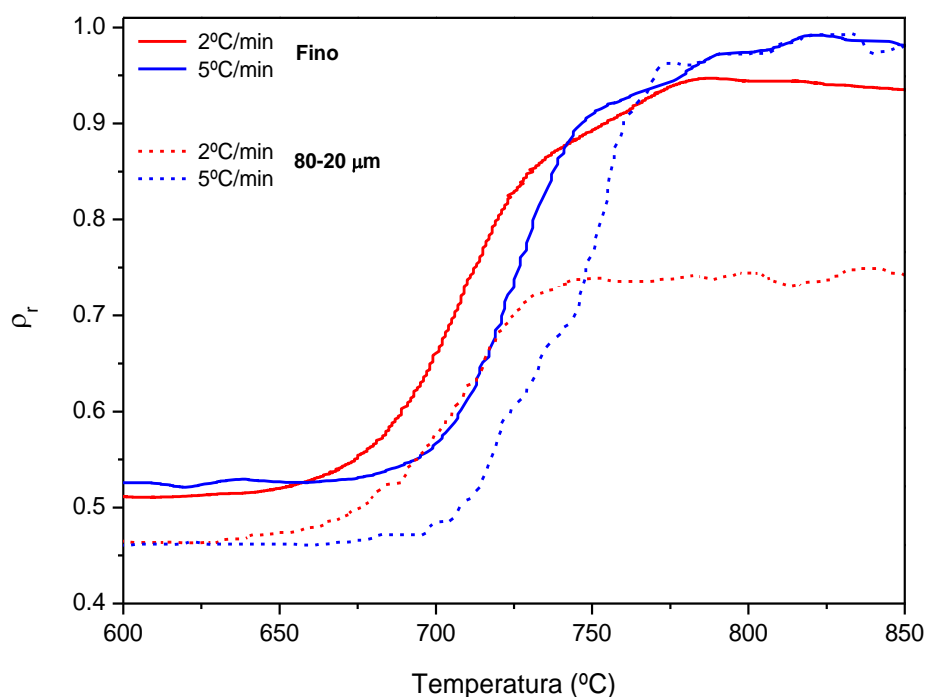


Figura 6.9 Densidad relativa frente a la temperatura de sinterización para la composición 7.5B(Ba) en función de la velocidad y el tamaño de partícula. Línea continua tamaño fino. Línea discontinua tamaño entre 80-20  $\mu\text{m}$ .



Para la composición 10B(Sr) (Figura 6.10) las densificaciones finales alcanzadas en general son mayores que para la composición 7.5B(Ba), obteniendo densificaciones por encima de 0.8 para todos los tamaños y velocidades estudiadas. Para el tamaño fino la mejor densificación se obtiene a 2°C/min y para el tamaño <63  $\mu\text{m}$  a 5°C/min, en ambos casos la densificación alcanzada es prácticamente la teórica ( $\sim 0.99$ ). Para el resto de velocidades se obtienen densidades relativas de 0.87 para 5°C/min en el tamaño fino y en el tamaño < 63  $\mu\text{m}$  0.91 para 2°C/min.

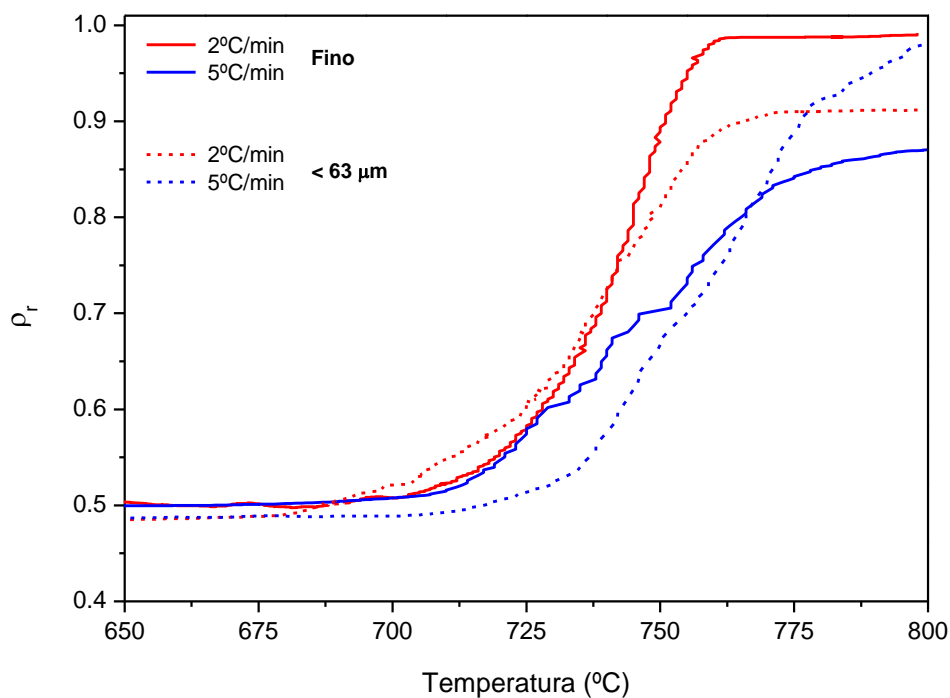


Figura 6.10 Densidad relativa frente a la temperatura de sinterización para la composición 10B(Sr) en función de la velocidad y el tamaño de partícula. Línea continua tamaño fino. Línea discontinua tamaño < 63  $\mu\text{m}$ .

Para observar la eficiencia y la velocidad de la densificación, se han calculado las derivadas de las curvas de densificación de la Figura 6.9 y la

Figura 6.10. Lo primero que se observa es el desplazamiento de los picos con la temperatura, a medida que aumenta la velocidad de calentamiento los picos se desplazan a mayor temperatura, como ya se ha observado anteriormente (Tabla 6.7).

Para la composición 7.5B(Ba) se observa (Figura 6.11) que la densificación es más efectiva y rápida para el tamaño fino, obteniéndose un máximo para la velocidad de 5°C/min, además las 2 velocidades estudiadas presentan mejor eficiencia en el tamaño fino que en el tamaño 80-20

$\mu\text{m}$ . Para el tamaño mayor ( $80\text{-}20\ \mu\text{m}$ ) las velocidades son ligeramente menores, obteniéndose también la mayor velocidad de densificación para  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ .

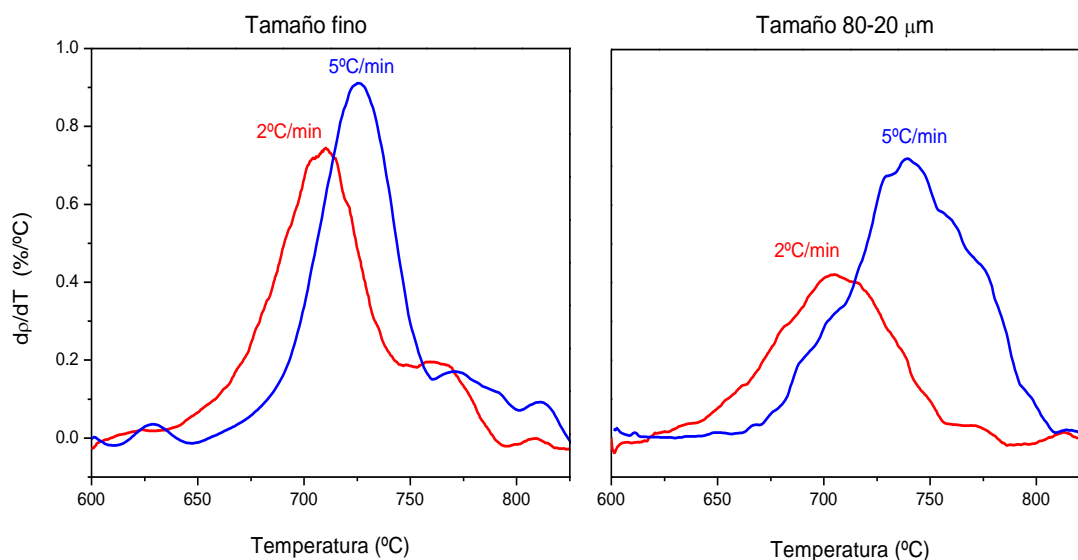


Figura 6.11 Derivadas de densificación con la temperatura para la composición 7.5B(Ba).

Las derivadas de las curvas de densificación de la composición 10B(Sr) (Figura 6.12) muestran un comportamiento distinto a las de la composición 7.5B(Ba). La mayor velocidad se obtiene para el tamaño fino a  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  que a su vez corresponde con la densificación más eficiente. En cambio para el tamaño  $<63\ \mu\text{m}$  las eficiencias son muy similares para las 2 velocidades estudiadas.

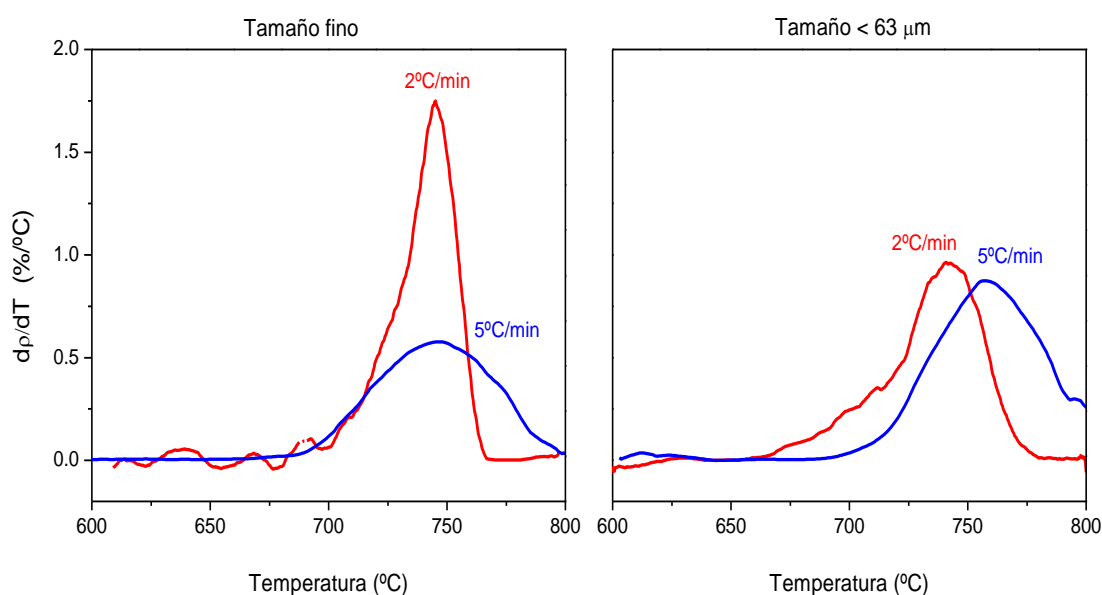


Figura 6.12 Derivadas de densificación con la temperatura para la composición 10B(Sr).

Una vez analizadas las densificaciones y las eficiencias se han seleccionado las velocidades de calentamiento más adecuadas para cada tamaño de partícula.

- Para los tamaños de partícula finos, la velocidad empleada debe ser necesariamente  $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$  ya que este tamaño será el empleado para la realización de la uniones y la velocidad de calentamiento debe reproducir la de la pila. En el caso de la composición de estroncio esta velocidad coincide con la mejor densificación para el tamaño fino. En cambio en la composición de bario esta velocidad no es la que presenta la mejor densificación aunque si presenta buenos valores de densificación en torno a 0.95.
- Para los tamaños de partícula grandes, se ha seleccionado la velocidad de calentamiento de  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  ya que ésta fue en ambas composiciones la que presento mejores densificaciones, en ambos casos cercanas a las teóricas ( $\sim 0.99$ ). Estos tamaños de partícula serán los empleados en la preparación y caracterización de los vitrocerámicos.

## 6.6 Cristalización

### 6.6.1 Influencia del tamaño de partícula y la velocidad de calentamiento en las temperaturas características de ATD

Con el objetivo de evaluar el efecto de las distintas velocidades de calentamiento en la cristalización se han realizado barridos de ATD, realizándose el mismo estudio para los dos tamaños de partícula seleccionados en cada composición, las curvas de ATD obtenidas se representan en la Figura 6.13 para la composición 7.5B(Ba) y en la Figura 6.14 para la composición 10B(Sr).

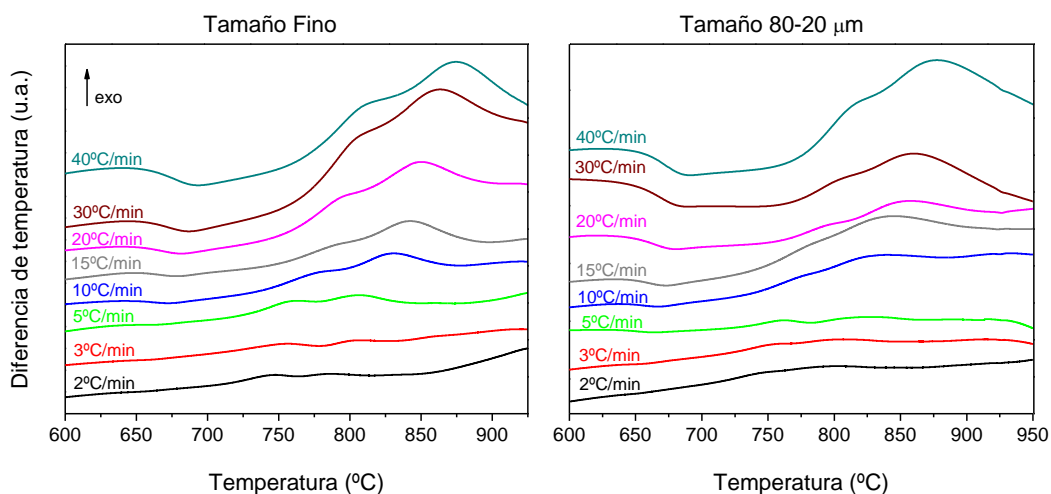


Figura 6.13 Curvas de ATD para la composición 7.5B(Ba) a distintas velocidades de calentamiento. Izquierda tamaño fino. Derecha tamaño 80-20  $\mu\text{m}$ .

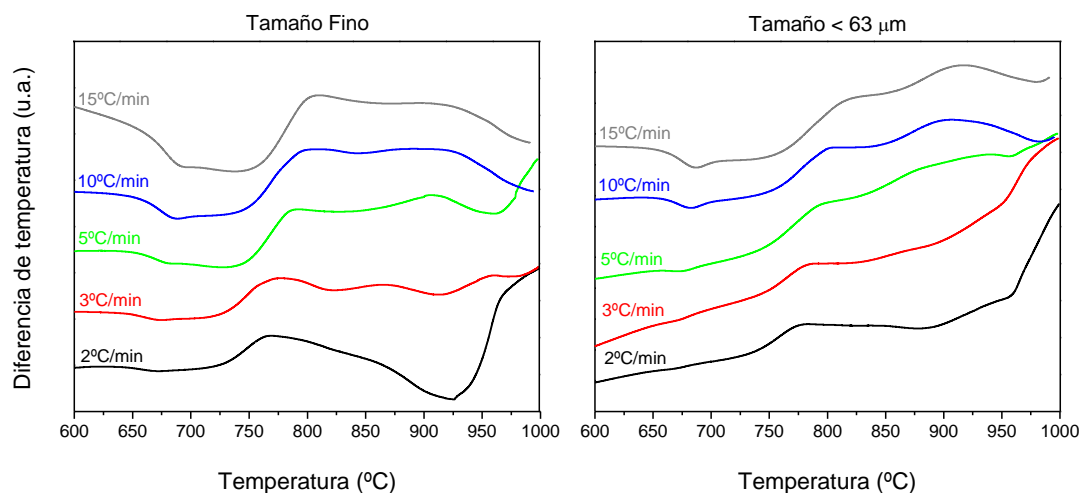


Figura 6.14 Curvas de ATD para la composición 10B(Sr) a distintas velocidades de calentamiento. Izquierda tamaño fino. Derecha tamaño <63  $\mu\text{m}$ .

A partir de las curvas de ATD se han calculado las temperaturas características ( $T_g$ ,  $T_x$  y  $T_p$ ), los valores obtenidos se representan en la Tabla 6.8. Se observa la presencia de un pico ancho de cristalización con dos máximos, que indican la presencia de dos picos de cristalización que aparece a temperaturas similares. Para el cálculo de la temperatura de cada pico, se ha ajustado la señal a dos picos gaussianos y se ha tomado como temperatura de pico el máximo de cada gaussiana representados en la Tabla 6.8 como  $T_{p1}$  y  $T_{p2}$ . A medida que aumenta la velocidad de calentamiento se observa que todas las temperaturas de cristalización se desplazan a temperaturas mayores. Esto es debido a que a altas velocidades disminuye el tiempo de nucleación reduciéndose la formación de núcleos de cristalización y posteriormente cristales, provocándose así la aparición de los picos de cristalización a mayor temperatura.

El tamaño de partícula tiene un efecto similar sobre las temperaturas, de tal manera que al aumentar el tamaño de partícula los picos de cristalización se desplazan a mayores temperaturas. Esto se puede explicar debido a que el tamaño de partícula fino posee una superficie específica mayor respecto al tamaño grande, por lo que presentará una concentración de núcleos de cristalización mayor y debido a ello los picos se desplazan a temperaturas menores.

*Tabla 6.8 Temperaturas características obtenidas a partir de las curvas de ATD de la Figura 6.13 y la Figura 6.14 para las dos composiciones estudiadas.*

Vidrio	Tamaño de partícula	Velocidad de calentamiento (°C/min)	$T_g \pm 7$	$T_x \pm 9$	$T_{p1} \pm 9$	$T_{p2} \pm 9$	$T_g - T_x$
°C							
7.5B(Ba)	Fino	2	630	707	745	786	77
		3	632	710	751	803	78
		5	634	725	763	807	91
		10	640	736	779	831	96
		15	645	746	788	843	101
		20	645	754	794	850	109
		30	647	762	809	864	115
		40	649	766	817	873	117
	80-20 $\mu\text{m}$	2	635	711	749	796	76
		3	635	721	753	807	86
		5	635	729	769	822	94
		10	638	738	782	839	100
		15	640	748	792	845	108
		20	642	757	798	858	115
		30	648	765	812	871	117
		40	650	772	821	878	122
10B(Sr)	Fino	2	636	725	774	842	88
		3	642	730	779	856	88
		5	651	746	789	877	95
		10	653	748	802	893	95
		15	657	758	808	910	100
	< 63 $\mu\text{m}$	2	640	734	776	845	94
		3	647	743	782	860	97
		5	653	750	795	881	98
		10	654	755	807	906	101
		15	662	763	818	915	102

Otro valor presente en la Tabla 6.8 es el parámetro  $T_x - T_g$ , esta diferencia indica el grado de estabilidad del vidrio frente a la cristalización, cuanto mayor sea mayor será la resistencia térmica frente a la cristalización del vidrio. Este parámetro presenta valores ligeramente superiores para el vidrio 10B(Sr), por lo que esta composición cristalizará más lentamente que la composición 7.5B(Ba).

## 6.6.2 Mecanismos de cristalización y energía de activación

### 6.6.2.1 Determinación del parámetro de Avrami (n)

Para estudiar el mecanismo de cristalización es necesario el cálculo del parámetro de Avrami (n), para ello se ha realizado el cálculo de dos maneras distintas, primeramente empleando la

ecuación de Ozawa y posteriormente la de Avramov con el objetivo de confirmar los valores obtenidos. Los resultados obtenidos por Ozawa se representan en la Figura 6.15 para el vidrio 7.5B(Ba), todos los ajustes mostraron un coeficiente de regresión ( $r^2$ ) de 0.97 o mayor. Junto con las rectas ajustadas se presenta el valor medio de  $n$  junto con su desviación,  $0.9 \pm 0.1$  para el tamaño fino y  $0.8 \pm 0.1$  para el tamaño 80-20  $\mu\text{m}$ , por lo que para ambos tamaños estudiados se obtiene un valor de  $n \sim 1$ . No se observó variación del parámetro  $n$  con la temperatura en los dos tamaños de partícula empleados.

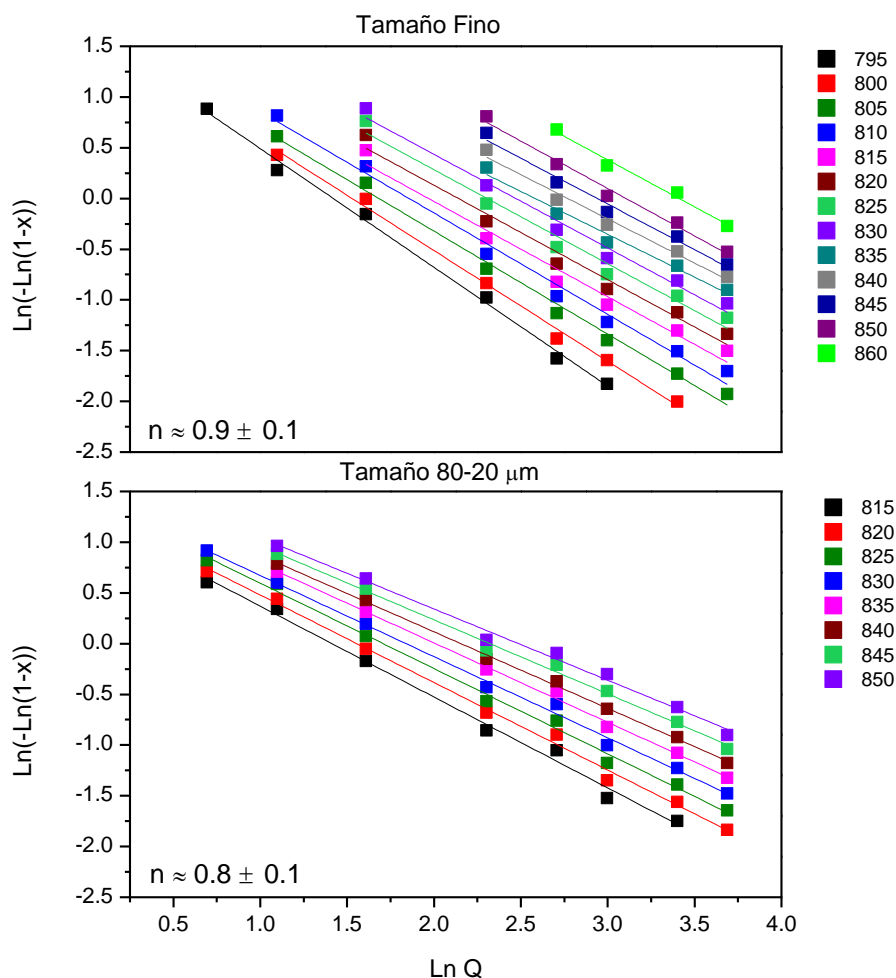


Figura 6.15 Determinación del parámetro  $n$  mediante la representación de Ozawa para el vidrio 7.5B(Ba). Arriba tamaño fino, abajo tamaño 80-20  $\mu\text{m}$ .

Se empleó también el método de Avramov para confirmar los valores obtenidos a través de la ecuación de Ozawa del parámetro  $n$ . La Figura 6.16 muestra los resultados obtenidos mediante este método para el vidrio 7.5B(Ba), todos los ajustes dieron lugar a un coeficiente de regresión ( $r^2$ ) de 0.96 o mayor. Dentro de las gráficas se indica el valor medio de  $n$  junto con su desviación,  $1.2 \pm 0.2$  para el tamaño fino y  $1.0 \pm 0.2$  para el tamaño 80-20  $\mu\text{m}$ , por lo que para

ambos tamaños estudiados se obtiene un valor de  $n \sim 1$ , de nuevo no se observa variación de este parámetro con la temperatura.

Los dos métodos empleados para el cálculo del parámetro  $n$  arrojan resultados muy similares, aunque ligeramente superiores para el método de Avramov ambos se pueden aproximar a un  $n \sim 1$  en la composición 7.5B(Ba).

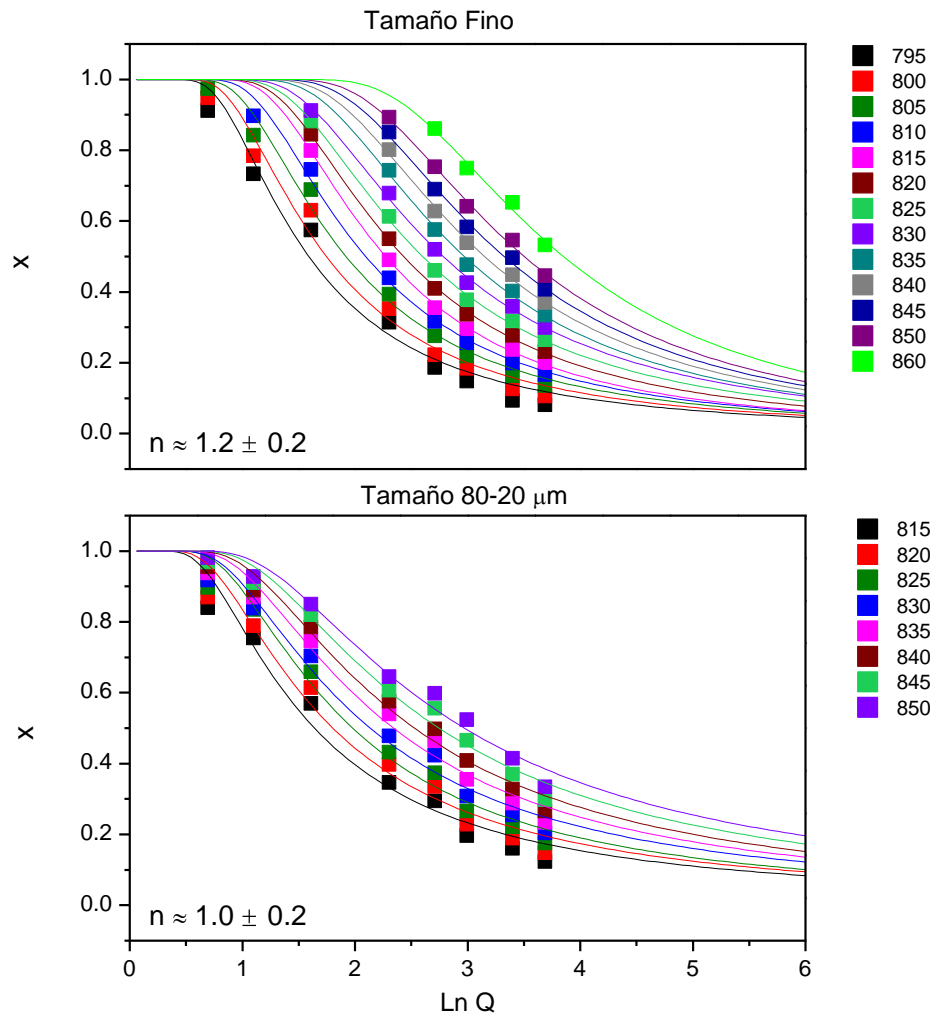


Figura 6.16 Determinación del parámetro  $n$  mediante el método de Avramov para el vidrio 7.5B(Ba).  
Arriba tamaño fino, abajo tamaño 80-20  $\mu\text{m}$ .

El mismo procedimiento se empleó para la composición 10B(Sr). Los resultados obtenidos por Ozawa se representan en la Figura 6.17 tanto para el tamaño fino como para el  $< 63 \mu\text{m}$ , todos los ajustes mostraron un coeficiente de regresión ( $r^2$ ) de 0.97 o mayor. Junto con las rectas ajustadas se presenta el valor medio de  $n$  junto con su desviación,  $0.8 \pm 0.1$  para el tamaño fino y  $0.9 \pm 0.1$  para el tamaño  $< 63 \mu\text{m}$ , por lo que para ambos tamaños estudiados se obtiene

un  $n \sim 1$ . Al igual que en la composición anterior no se observa variación del parámetro  $n$  con la temperatura.

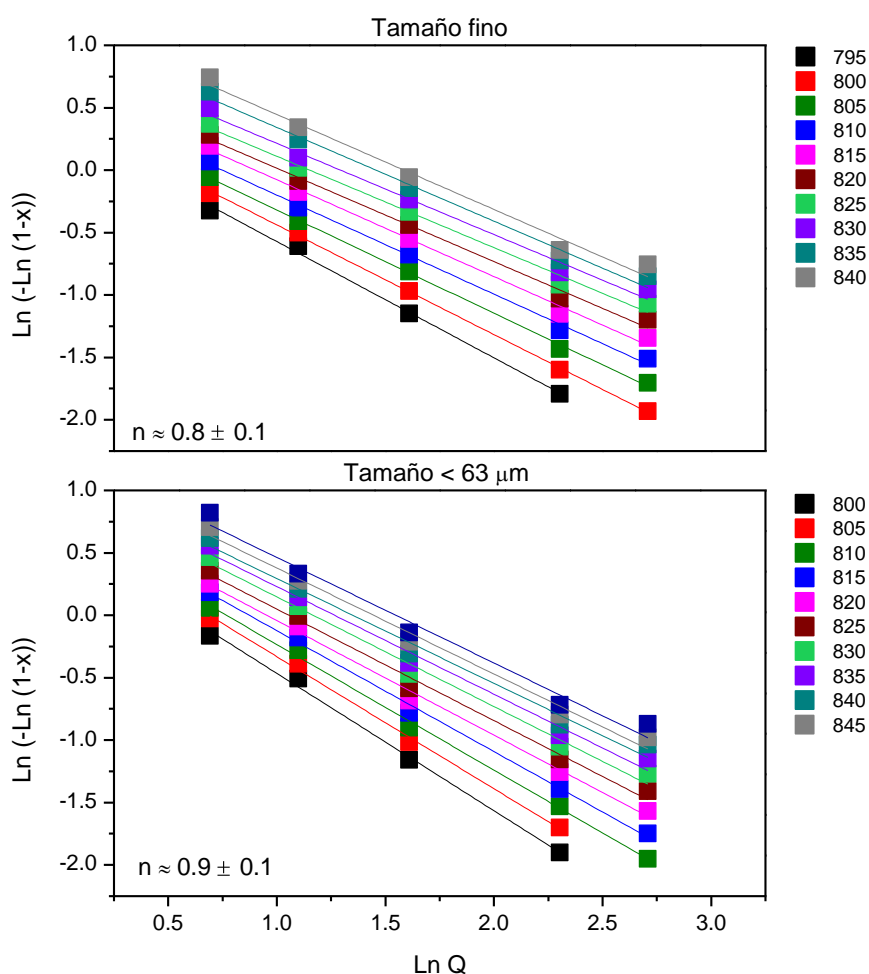


Figura 6.17 Determinación del parámetro  $n$  mediante la representación de Ozawa para el vidrio 10B(Sr). Arriba tamaño fino, abajo tamaño  $< 63 \mu\text{m}$ .

La Figura 6.18 muestra los resultados obtenidos mediante el método de Avramov para el vidrio 10B(Sr), todos los ajustes mostraron un coeficiente de regresión ( $r^2$ ) de 0.96 o mayor. Dentro de las gráficas se muestra el valor medio de  $n$  junto con su desviación,  $1.2 \pm 0.1$  para el tamaño fino y  $1.3 \pm 0.1$  para el tamaño  $< 63 \mu\text{m}$ , por lo que para ambos tamaños estudiados se obtiene un  $n \sim 1$ , no observándose variación de  $n$  con la temperatura.

Los dos métodos empleados para el cálculo del parámetro  $n$  arrojan resultados similares, aunque de nuevo ligeramente superiores para el método de Avramov. Todos los valores de  $n$  para esta composición se aproximan a 1.



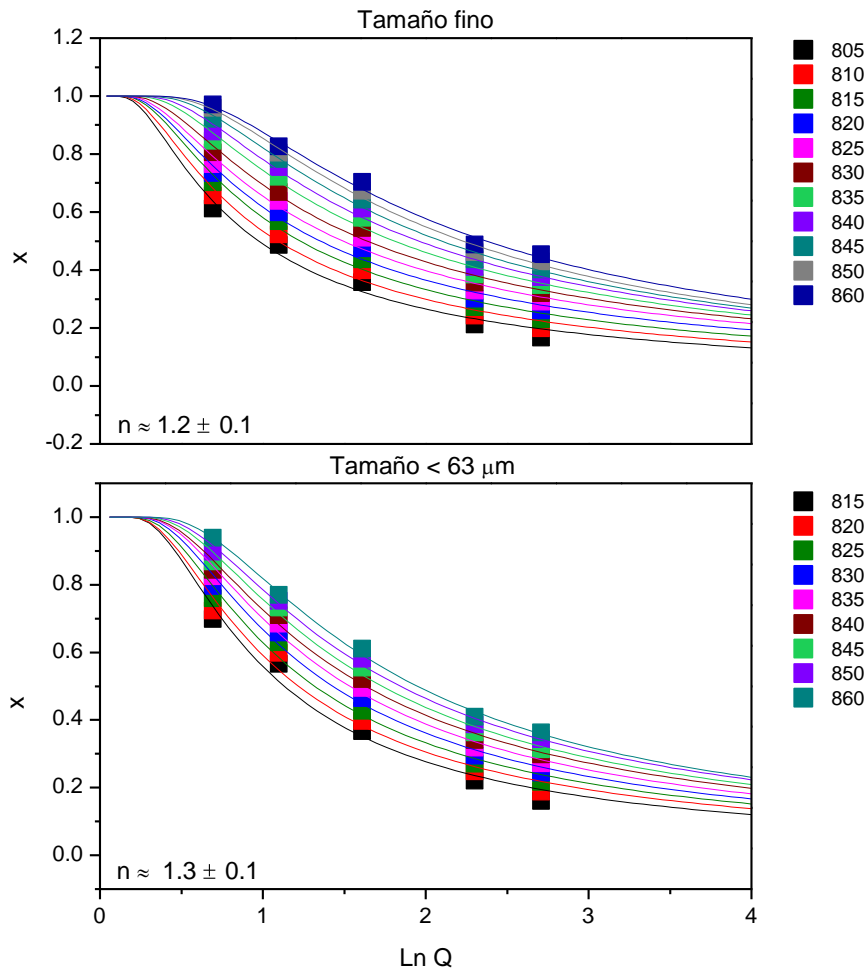


Figura 6.18 Determinación del parámetro  $n$  mediante el método de Avramov para el vidrio 10B(Sr).  
Arriba tamaño fino, abajo tamaño  $< 63 \mu\text{m}$ .

En resumen, los valores del parámetro de Avrami ( $n$ ) obtenidos se aproximan todos a  $n \sim 1$  en todos los tamaños y composiciones estudiados. Se ha observado que ambos métodos para la determinación del parámetro  $n$ , Ozawa y Avramov, aportan valores muy similares. Además se observó que este parámetro no varía significativamente con la temperatura en ninguno de los casos estudiados.

#### 6.6.2.2 Energía de activación y mecanismo de cristalización

Una vez determinado el valor de  $n$ , se ha realizado el cálculo de la energía de activación para los dos picos de cristalización presentes en las Figura 6.13 y Figura 6.14. Teniendo en cuenta dos hipótesis:

1.  $n = m$ , para la cual se han empleado las ecuaciones KTAB.
2.  $n \neq m$ , para la cual se han empleado las ecuaciones de Marsegia y Matusita, obteniéndose el valor de  $m$  a partir de esta última ecuación.

Los resultados de ambas hipótesis se muestran en la Figura 6.19 para el tamaño fino y en la Figura 6.20 para el tamaño 80-20  $\mu\text{m}$  en la composición bario y en la Figura 6.21 (tamaño fino) y la Figura 6.22 (tamaño  $< 63 \mu\text{m}$ ) para la composición de estroncio. Los valores obtenidos para la energía de activación a partir de los ajustes de estas ecuaciones se resumen en las Tabla 6.9 y Tabla 6.10.

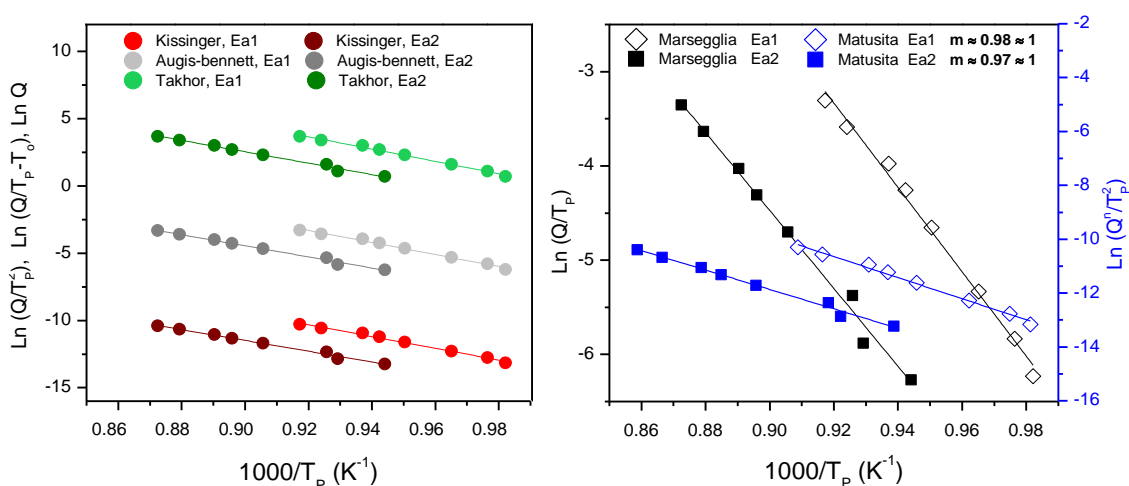


Figura 6.19 Representaciones Kissinger, Augis-Bennet y Takhor a la izquierda y representación de Marseglia y Matusita a la derecha para los dos picos de cristalización en el tamaño de partícula fino para la composición 7.5B(Ba).

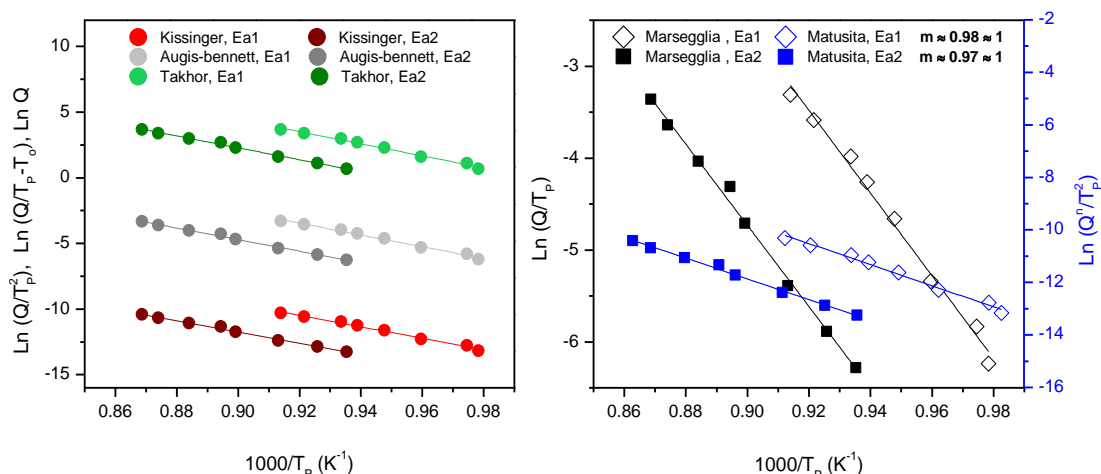


Figura 6.20 Representaciones Kissinger, Augis-Bennet y Takhor a la izquierda y representación de Marseglia y Matusita a la derecha para los dos picos de cristalización en el tamaño de partícula 80-20  $\mu\text{m}$  para la composición 7.5B(Ba).

Como muestra la Tabla 6.9, el valor de  $m$  obtenido es de aproximadamente 1 en todos los tamaños estudiados. De tal manera que para esta composición se obtiene  $n \sim m \sim 1$  para

ambos tamaños. Una vez obtenidos los valores de  $n$  y  $m$ , a partir del trabajo de Donald [12] y teniendo en cuenta que el valor de  $n$  no cambia con la temperatura se puede determinar el mecanismo de cristalización, concluyéndose que los dos tamaños presentan un mecanismo de cristalización superficial.

Tabla 6.9 Energías de activación de la cristalización para el vidrio 7.5B(Ba).

Energía de Activación (KJ/mol)	Tamaño de partícula			
	Fino		80-20 $\mu\text{m}$	
	Pico 1, $E_{a1}$	Pico 2, $E_{a2}$	Pico 1, $E_{a1}$	Pico 2, $E_{a2}$
Kissinger	$364 \pm 12$	$335 \pm 13$	$365 \pm 14$	$358 \pm 11$
Takhor	$381 \pm 12$	$353 \pm 13$	$383 \pm 14$	$377 \pm 11$
Augis-Bennett	$372 \pm 12$	$344 \pm 13$	$374 \pm 14$	$367 \pm 11$
Marseglia	$372 \pm 12$	$344 \pm 13$	$374 \pm 14$	$367 \pm 11$
Matusita (m)	0.98	0.97	0.98	0.97

Las ecuaciones KTAB son válidas en este caso, ya que  $n \sim m \sim 1$ . Los valores obtenidos no muestran una gran dependencia de la energía de activación con el tamaño de partícula, aunque el tamaño 80-20  $\mu\text{m}$  presenta valores ligeramente superiores en el segundo pico de cristalización y prácticamente iguales para el primer pico. Ambos picos presentan similares energías de activación en los dos tamaños de partícula, esto es debido a que se encuentran muy próximos en temperatura como se puede observar en la Figura 6.13. El vidrio de bario sin boro (55(Ba)) presenta energías de activación de 464 KJ/mol [10], unos 100 KJ/mol mayor a la energía calculada para la composición 7.5B(Ba), por lo que la adición de  $\text{B}_2\text{O}_3$  reduce significativamente la energía de activación de la cristalización.

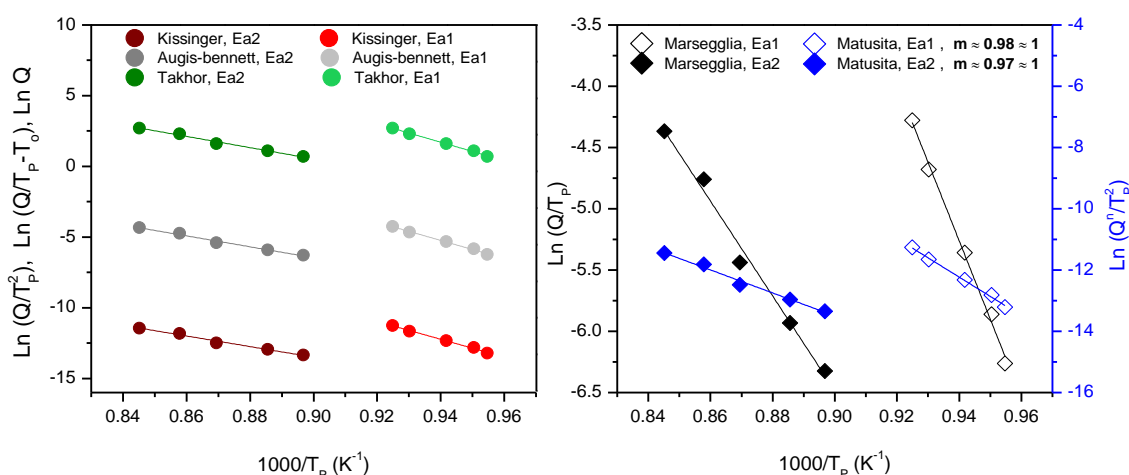


Figura 6.21 Representaciones Kissinger, Augis-Bennett y Takhor a la izquierda y representación de Marseglia y Matusita a la derecha para los dos picos de cristalización en el tamaño de partícula fino para la composición 10B(Sr).

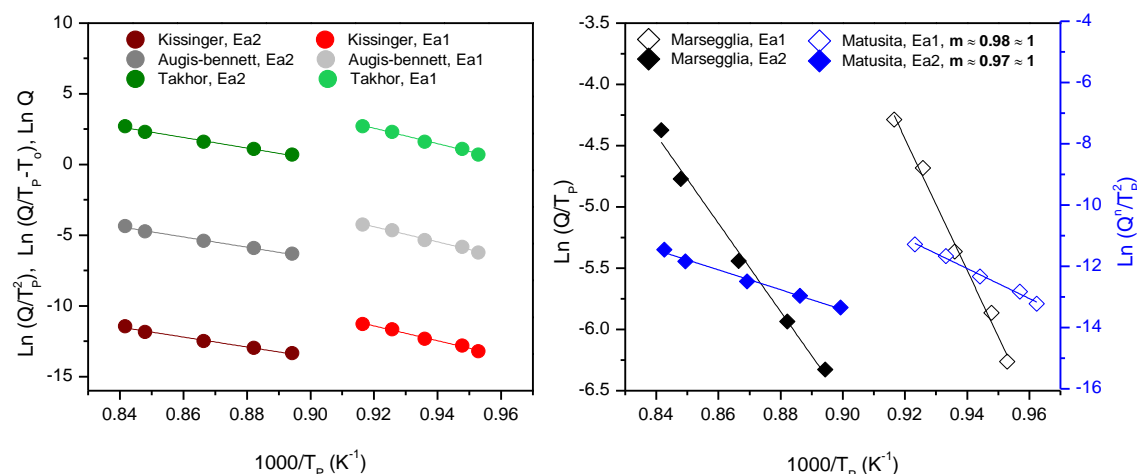


Figura 6.22 Representaciones Kissinger, Augis-Bennet y Takhor a la izquierda y representación de Marseglia y Matusita a la derecha para los dos picos de cristalización en el tamaño de partícula < 63 μm para la composición 10B(Sr).

El valor de  $m$  para esta composición (Tabla 6.10) es también  $\sim 1$  en los dos tamaños estudiados. Obteniéndose de nuevo  $n \sim m \sim 1$  para ambos tamaños, teniendo en cuenta esta relación, el trabajo de Donald [12] y que el valor de  $n$  no cambia apenas con la temperatura, se puede determinar el mecanismo de cristalización, concluyéndose que los dos tamaños presentan un mecanismo de cristalización superficial.

Tabla 6.10 Energías de activación de la cristalización para e vidrio 10B(Sr).

Energía de Activación (KJ/mol)	Tamaño de partícula			
	Fino	< 63 μm		
	Pico 1, $E_{a1}$	Pico 2, $E_{a2}$	Pico 1, $E_{a1}$	Pico 2, $E_{a2}$
Kissinger	$523 \pm 20$	$312 \pm 20$	$439 \pm 22$	$290 \pm 16$
Takhor	$541 \pm 20$	$331 \pm 20$	$456 \pm 22$	$309 \pm 16$
Augis-Bennett	$532 \pm 20$	$322 \pm 20$	$447 \pm 22$	$299 \pm 16$
Marseglia	$532 \pm 20$	$322 \pm 20$	$447 \pm 22$	$299 \pm 16$
Matusita (m)	0.98	0.97	0.98	0.97

De nuevo las ecuaciones KTAB son válidas en este caso, ya que  $n \sim m \sim 1$ . Los valores obtenidos muestran mayor dependencia de la energía de activación con el tamaño de partícula en el primer pico. Se obtuvieron valores muy similares en la energía de activación del segundo pico para ambos tamaños. La energía de activación entre en el primer pico y el segundo presenta mayor diferencia de energía debido a que estos picos presentan mayor separación en temperatura respecto a la otra composición estudiada, como se puede observar en las Figura 6.13 y Figura 6.14.

Las dos composiciones estudiadas presentan el mismo mecanismo de cristalización superficial, la energía de activación de la composición de bario presenta similares valores en ambos picos y en torno a 350 KJ/mol, mientras que la de la composición de estroncio presenta valores superiores entre 540-440 KJ/mol para el primer pico de cristalización e en torno a 300 KJ/mol para el segundo. Estos datos están de acuerdo con una menor tendencia a la cristalización del vidrio de estroncio.

### 6.7 Preparación de los vitrocerámicos, densificación y contracción

Tras la elección del tamaño de partícula (7.5B(Ba): tamaño 80-20  $\mu\text{m}$ , 10B(Sr): < 63  $\mu\text{m}$ ) y la velocidad de calentamiento para ambas composiciones (5°C/min), se obtuvieron pastillas cilíndricas de los vitrocerámicos mediante prensado uniaxial. La densidad de los vitrocerámicos se midió después del prensado (en verde) y tras distintos tratamientos térmicos (muestras sinterizadas y cristalizadas), determinándose el grado de densificación y la contracción de los mismos.

Las densidades en verde obtenidas tras el prensado aplicando ~ 100 MPa se muestran en la Tabla 6.11. Se pesó 1 g de polvo de vidrio para la elaboración de cada pastilla. Las densidades relativas se calcularon de acuerdo a los resultados de densidad de los vidrios en masa presentadas en el capítulo 5. Se obtuvieron densidades relativas en verde en torno al 69 y el 63 % para las composiciones 7.5B(Ba) y 10B(Sr), respectivamente.

Tabla 6.11 Densidades en verde de las pastillas.

Vitrocerámico	$\rho_{\text{verde}}$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho_{\text{r verde}}$	Altura (mm)	Diámetro (mm)
7.5B(Ba)	2.51 ± 0.22	0.69 ± 0.06	4.05 ± 0.30	11.98 ± 0.01
10B(Sr)	2.03 ± 0.09	0.63 ± 0.03	4.82 ± 0.32	12.03 ± 0.02

Una vez obtenidas las pastillas se realizaron los tratamientos térmicos para la obtención de los vitrocerámicos, a 800°C para la composición 7.5B(Ba) y a 750°C para la composición 10B(Sr) (se disminuyó la temperatura de tratamiento térmico para esta composición debido a la necesidad de que las pastillas conserven su forma geométrica ya que este vidrio reblandece a 800°C). La duración de los distintos tratamientos térmicos se seleccionó de tal manera que permitiesen el estudio de la evolución de las propiedades de estos materiales a corto y largo plazo, ya que los sellos vitrocerámicos operan durante largos periodos de tiempo. Los tiempos de tratamiento térmico seleccionados fueron: 24, 100, 300, 800 y 1500 h. La Tabla 6.12 muestra las

densidades, densidades relativas calculadas a partir de la densidad del vidrio de partida y contracción en volumen calculada a partir de las muestras prensadas en verde para todos los tratamientos realizados.

Las muestras tratadas durante 24h prácticamente no presentan porosidad, con densidades relativas muy altas en torno al 99 % para ambas composiciones. Es a este tratamiento cuando se produce la mayor contracción de las muestras, ~ 35% para la composición de bario y ~ 36% para el vitrocerámico de estroncio.

A medida que aumenta el tiempo de tratamiento térmico las dos composiciones muestran el mismo comportamiento, se produce un ligero aumento de la porosidad y con ello la densidad relativa disminuye en torno a ~ 98%, manteniéndose constante tras largos periodos de tiempo (hasta las 1500 h).

La misma evolución se observa para la contracción, tras la contracción inicial presentada a las 24h, esta aumenta ligeramente hasta que se estabiliza en torno a las 100h, a ~ 37% para 7.5B(Ba) y ~ 38% para 10B(Sr).

*Tabla 6.12 Densificación y contracción de los vitrocerámicos con el tiempo de tratamiento térmico.*

Composición	Vitrocerámico	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho_r$	Contracción volumétrica (%)
7.5B(Ba)	24h-800°C	3.59 ± 0.01	0.99 ± 0.01	34.5 ± 0.6
	100h-800°C	3.59 ± 0.01	0.99 ± 0.01	36.8 ± 1.3
	300h-800°C	3.57 ± 0.03	0.98 ± 0.01	37.2 ± 0.6
	800h-800°C	3.56 ± 0.01	0.98 ± 0.01	37.6 ± 1.0
	1500h-800°C	3.58 ± 0.01	0.98 ± 0.01	37.9 ± 0.9
10B(Sr)	24h-750°C	3.19 ± 0.01	0.99 ± 0.01	36.1 ± 1.6
	100h-750°C	3.15 ± 0.01	0.98 ± 0.01	37.5 ± 0.7
	300h-750°C	3.16 ± 0.01	0.98 ± 0.01	38.0 ± 1.5
	800h-750°C	3.16 ± 0.01	0.98 ± 0.01	38.7 ± 0.9
	1500h-750°C	3.16 ± 0.01	0.98 ± 0.01	38.8 ± 1.8

Ambas composiciones muestran una densificación adecuada muy cercana a la teórica, de tal manera que estos materiales podrán presentar una óptima estanqueidad siempre que la unión entre los materiales a sellar y el sello vitrocerámico sea lo suficientemente buena. El hecho de que ni la densidad ni la contracción sufran un gran aumento con el tiempo de tratamiento

térmico también favorece que la estanqueidad de estos materiales no varíe con el tiempo de operación de la pila.

### *6.8 Difracción de rayos X*

La estabilidad del sello y sus propiedades mecánicas y térmicas finales están directamente influenciadas por el conjunto de las fases que forman el vitrocerámico, tanto las cristalinas como la vítrea residual, por ello el estudio de su evolución es de gran importancia. Las transformaciones de fase pueden provocar cambios en el coeficiente de expansión térmica, así como variaciones en el volumen, que a su vez pueden influir en la adherencia y la estanqueidad de los vitrocerámicos. Para poder explicar las propiedades del sello y sus posibles cambios es crucial la identificación y cuantificación de las mismas, así como el estudio de su cinética de formación.

Como una primera aproximación para conocer las posibles fases cristalinas que se formarán en los vitrocerámicos, se han estudiado los diagramas ternarios de los dos sistemas estudiados BaO-MgO-SiO<sub>2</sub> y SrO-MgO-SiO<sub>2</sub>. A partir de los diagramas ternarios se han dibujado los diagramas cuaternarios incluyendo B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, para estudiar la evolución de las fases así como para la determinación de los triángulos de compatibilidad y las posibles fases de equilibrio.

Después del estudio de cristalización realizado por ATD, se han investigado las fases cristalinas que precipitan en cada composición. Primero se ha realizado un estudio dinámico de difracción de rayos X de alta temperatura (DRXAT) en el que se ha identificado la cinética de aparición de las fases cristalinas y los posibles cambios en la cristalización debidos al uso de los dos tamaños diferentes de polvo de vidrio. Posteriormente, se ha realizado un estudio mediante DRX a temperatura ambiente de la evolución de las fases con el grado de cristalización de los vitrocerámicos hasta las 1500h de tratamiento térmico a 800°C y también a 750°C hasta las 800h en el caso del vidrio con SrO. El estudio de la evolución de las fases cristalinas con el tiempo se ha realizado sólo para los tamaños de partícula grandes (80-20 y < 63 µm) de cada composición, ya que a largo plazo las fases tenderán al equilibrio y se obtendrán las mismas para ambos tamaños.

Para terminar se ha realizado la cuantificación de las fases, tanto las cristalinas como las vítreas residuales, mediante refinamiento Rietveld.

### 6.8.1 Diagramas de fases

A partir de los diagramas ternarios de los sistemas BaO-MgO-SiO<sub>2</sub> [13] y BaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> [14], encontrados en la literatura y representados en la Figura 6.23 y la

Figura 6.24 respectivamente, se han construido el diagrama de fases cuaternario para el sistema BaO-MgO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>.

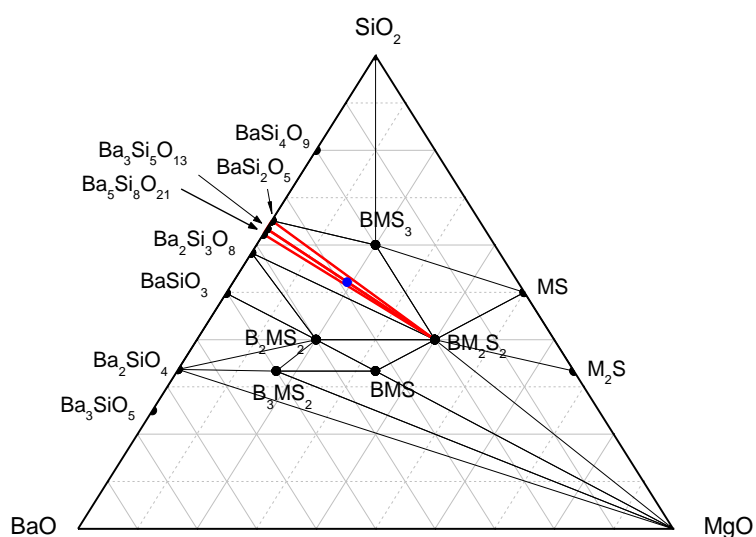


Figura 6.23 Diagrama ternario del sistema BaO-MgO-SiO<sub>2</sub> y situación de la composición de vidrio 7.5B(Ba) dentro del diagrama (punto azul) (% mol). (BMS:BaMgSiO<sub>4</sub>, BM<sub>2</sub>S<sub>2</sub>:BaMg<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, BMS<sub>3</sub>:BaMgSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, B<sub>2</sub>MS<sub>2</sub>:Ba<sub>2</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, B<sub>3</sub>MS<sub>2</sub>:Ba<sub>3</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub>).

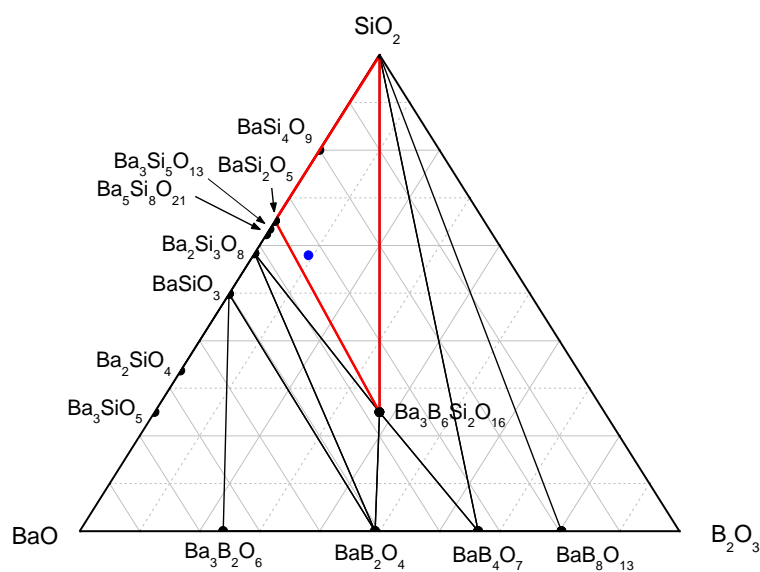


Figura 6.24 Diagrama ternario del sistema BaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> y situación de la composición de vidrio 7.5B(Ba) dentro del diagrama (punto azul) (% mol).



La Figura 6.25 muestra el diagrama cuaternario para el sistema con BaO, indicándose la situación en el diagrama de la composición 7.5B(Ba).

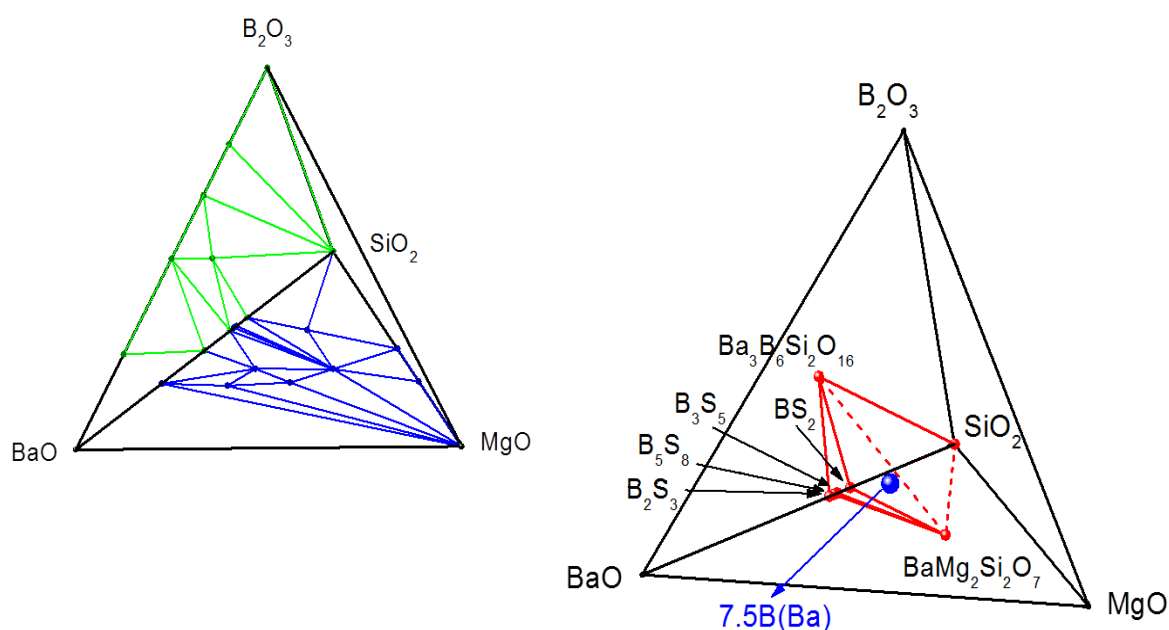


Figura 6.25 Diagrama cuaternario para el sistema BaO-MgO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> y situación de la composición de vidrio 7.5B(Ba) dentro del diagrama (punto azul) (% mol). Las líneas rojas discontinuas no representan líneas de compatibilidad entre compuestos.

Como se puede observar a partir de la Figura 6.23, la composición 7.5B(Ba) se encuentra en la línea entre dos triángulos de compatibilidad en el sistema BaO-MgO-SiO<sub>2</sub>: BS<sub>2</sub> - BM<sub>2</sub>S<sub>2</sub> - B<sub>3</sub>S<sub>5</sub> y B<sub>3</sub>S<sub>5</sub> - BM<sub>2</sub>S<sub>2</sub> - B<sub>5</sub>S<sub>8</sub>. Por lo que las posibles fases correspondientes a este sistema serán las comprendidas dentro de estos triángulos de compatibilidad. A su vez esta composición se encuentra dentro del triángulo de compatibilidad BS<sub>2</sub> - Ba<sub>3</sub>B<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>16</sub> - SiO<sub>2</sub> en el sistema BaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. La fase Ba<sub>3</sub>B<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>16</sub> sería la fase de boro más probable que cristalizaría.

La misma metodología se ha empleado con la composición 10B(Sr), a partir de los diagramas ternarios de los sistemas SrO-MgO-SiO<sub>2</sub> [15] y SrO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> [16] encontrados en la literatura y representados en las Figura 6.26 y Figura 6.27, respectivamente, se ha construido el diagrama de fases cuaternario para el sistema SrO-MgO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (Figura 6.28).

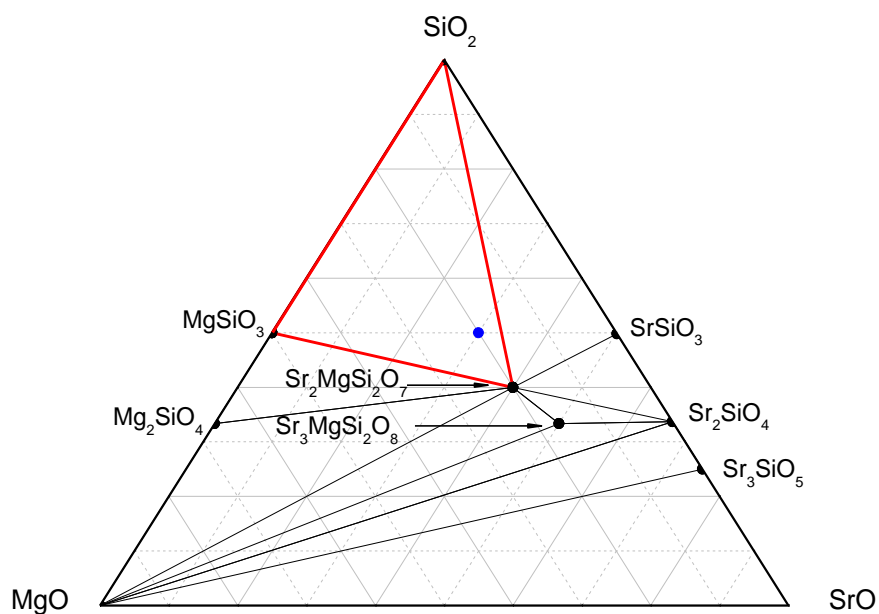


Figura 6.26 Diagrama ternario del sistema  $\text{SrO-MgO-SiO}_2$  y situación de la composición de vidrio 10B(Sr) dentro del diagrama (punto azul) (% mol).

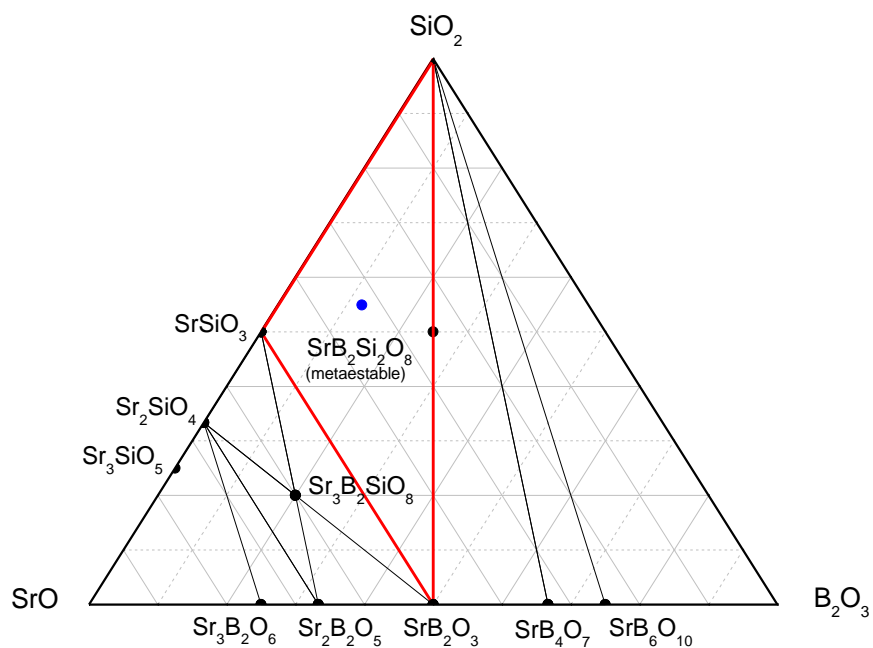


Figura 6.27 Diagrama ternario del sistema  $\text{SrO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  y situación de la composición de vidrio 10B(Sr) dentro del diagrama (punto azul) (% mol).

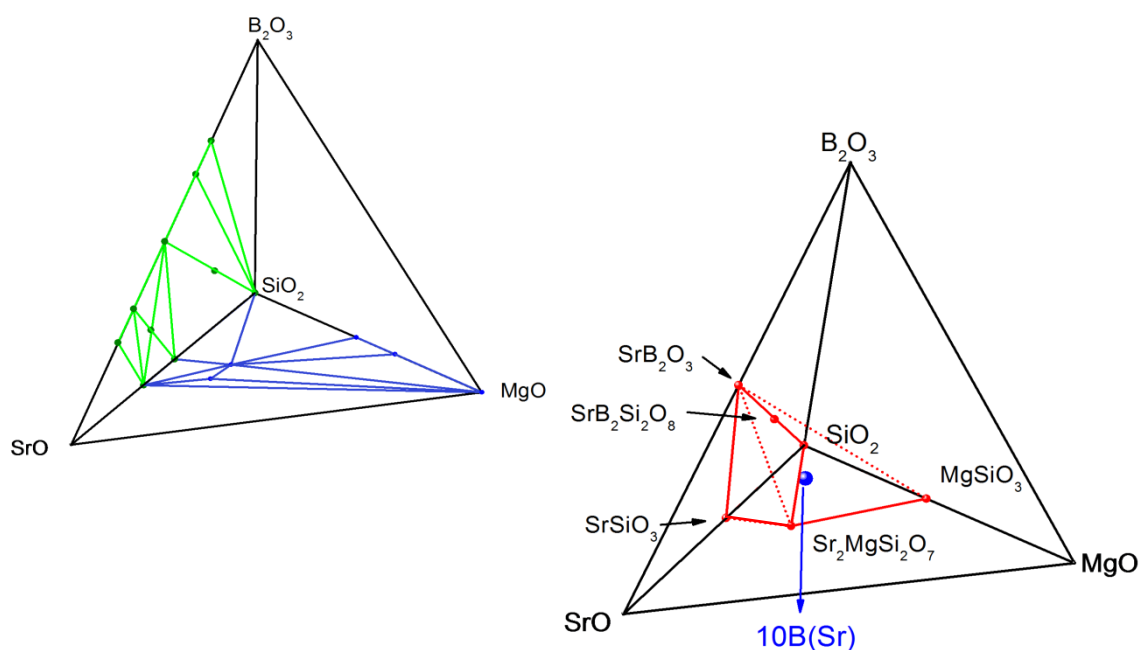


Figura 6.28 Diagrama cuaternario para el sistema  $\text{SrO-MgO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  y situación de la composición de vidrio 10B(Sr) dentro del diagrama (punto azul) (% mol). Las líneas rojas discontinuas no representan líneas de compatibilidad entre compuestos.

La composición 10B(Sr) se enmarca dentro del triángulo de compatibilidad de los compuestos  $\text{SiO}_2$  -  $\text{MgSiO}_3$  -  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$  para el sistema  $\text{SrO-MgO-SiO}_2$  como se puede observar en las Figura 6.26 y Figura 6.28. Como posible fase que contenga boro que podría cristalizar se propone la fase  $\text{SrB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ , ya que la composición inicial del vidrio cae dentro de la zona en la que predomina este compuesto como se puede observar en las Figura 6.27 y Figura 6.28.

Las fases propuestas podrán ir variando cuando aumente el tiempo de tratamiento térmico, ya que a medida que van cristalizando las fases, la fase vítrea residual se enriquece o empobrece en alguno de los óxidos que la componen, causando un desplazamiento dentro de los diagramas y provocando que aparezcan fases que a priori no corresponderían a la zona del diagrama en la que nos encontremos inicialmente.

## 6.8.2 Composición 7.5B(Ba)

### 6.8.2.1 DRX a alta temperatura

La Figura 6.29 muestra el difractograma de DRX a alta temperatura para la composición 7.5B(Ba) con tamaño de partícula fino y la Figura 6.30 para el tamaño de partícula 80-20  $\mu\text{m}$ .

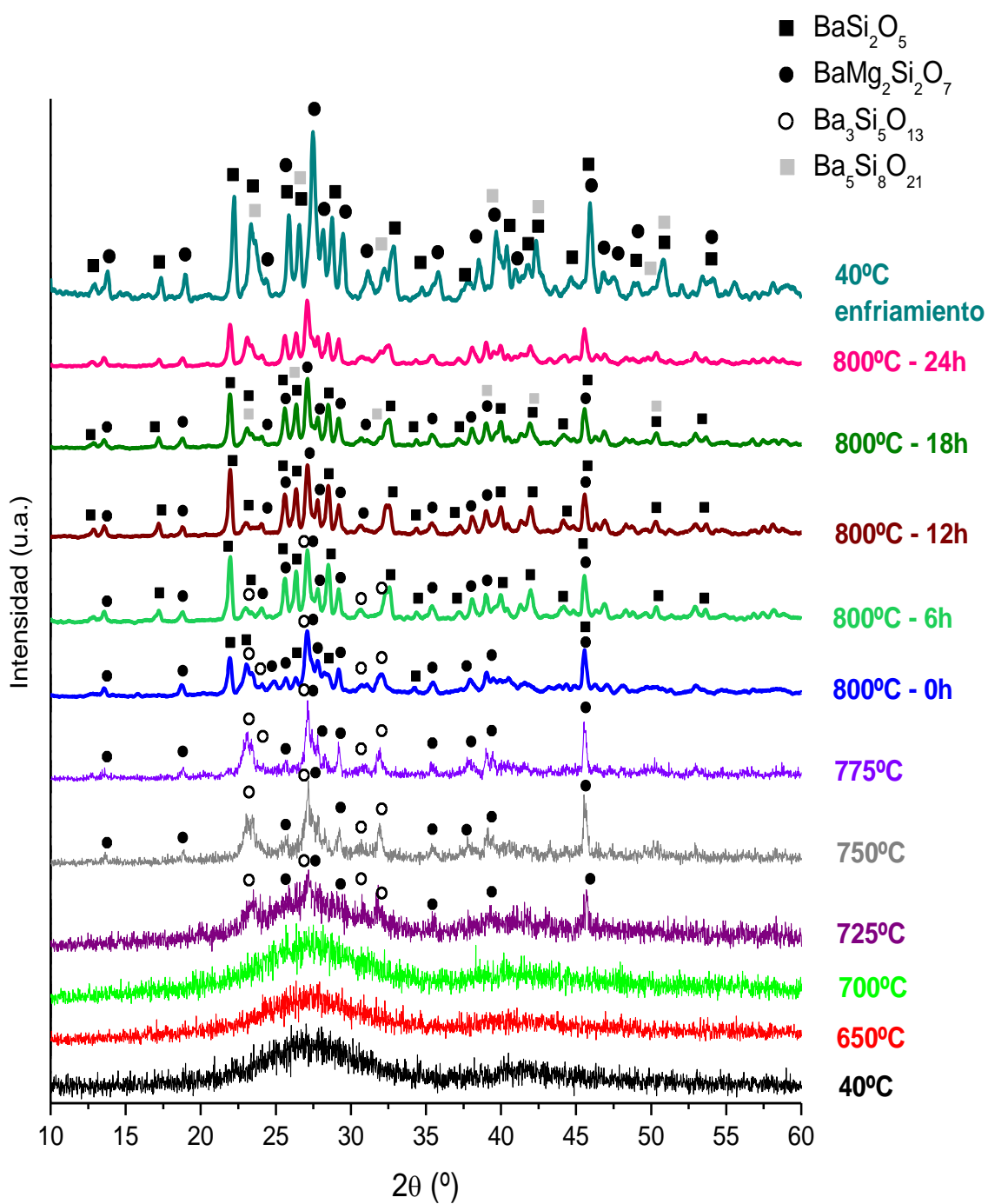


Figura 6.29 DRX de alta temperatura para la composición 7.5B(Ba) con tamaño de partícula fino. Velocidad de barrido  $2\theta$ :  $2^\circ/\text{min}$  y velocidad de calentamiento:  $2^\circ/\text{min}$ .

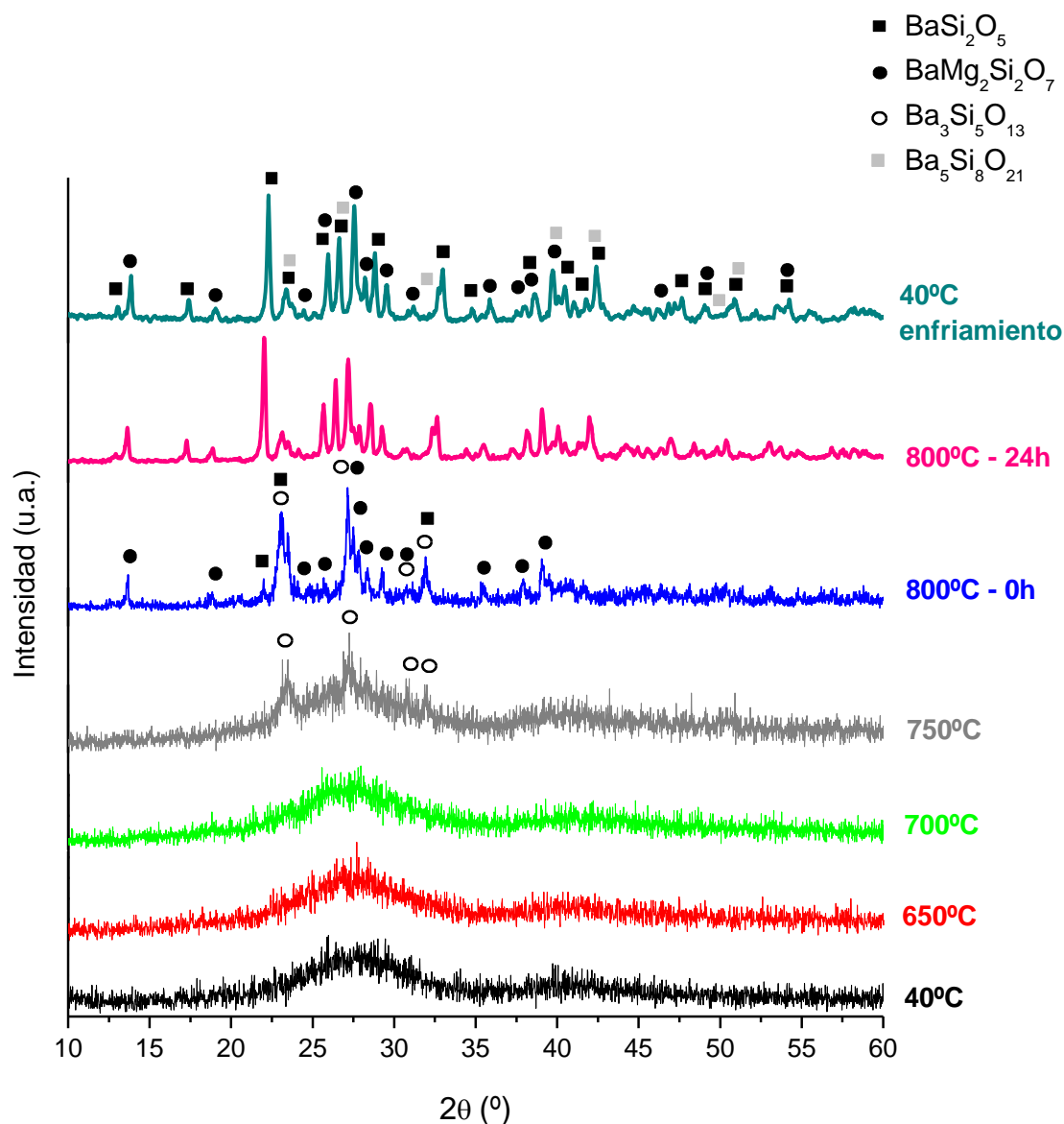


Figura 6.30 DRX de alta temperatura para la composición 7.5B(Ba) con tamaño de partícula 80-20  $\mu\text{m}$ . Velocidad de barrido  $2\theta$ :  $2^\circ/\text{min}$  y velocidad de calentamiento:  $2^\circ/\text{min}$ .

El tamaño de partícula fino comienza a cristalizar en torno a  $725^\circ\text{C}$ , en cambio el tamaño 80-20  $\mu\text{m}$  presenta similares intensidades de los picos a los  $750^\circ\text{C}$ . La cinética de cristalización es más rápida para el tamaño fino, debido a la mayor superficie específica de este tamaño, efecto que también se observó previamente por ATD.

En ambos tamaños la primera fase en cristalizar es  $\text{Ba}_3\text{Si}_5\text{O}_{13}$  ( $\text{B}_3\text{S}_5$ ), aunque en el tamaño fino junto con esta fase aparece también la fase  $\text{BaMg}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  ( $\text{BM}_2\text{S}_2$ ). Los picos de estas fases se intensifican y estrechan a medida que aumenta la temperatura hasta los  $800^\circ\text{C}$ .

Cuando se alcanzan los 800°C aparece una nueva fase en ambos tamaños,  $\text{BaSi}_2\text{O}_5$  ( $\text{BS}_2$ ), esta fase aumenta su proporción rápidamente hasta ser la mayoritaria a las 12h para el tamaño fino y a las 24h para el tamaño 80-20  $\mu\text{m}$ .

La fase  $\text{Ba}_3\text{Si}_5\text{O}_{13}$  ( $\text{B}_3\text{S}_5$ ) sigue la misma evolución en ambos tamaños a medida que aumenta la temperatura y el tiempo de cristalización los picos de esta fase aumentan hasta que cristaliza la fase  $\text{BaSi}_2\text{O}_5$  ( $\text{BS}_2$ ) a 800°C, a partir de este momento los picos de la fase  $\text{Ba}_3\text{Si}_5\text{O}_{13}$  ( $\text{B}_3\text{S}_5$ ) disminuyen hasta desaparecer a las 12h para el tamaño fino y a las 24h para el tamaño 80-20  $\mu\text{m}$ . En el caso del tamaño fino una nueva fase aparece a las 18h de tratamiento térmico  $\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}$  ( $\text{B}_5\text{S}_8$ ), confirmándose la presencia de esta fase a las 24h. Para el tamaño 80-20  $\mu\text{m}$  también se detecta una pequeña presencia de la fase  $\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}$  ( $\text{B}_5\text{S}_8$ ) tras 24h a 800°C.

Si comparamos los difractogramas de ambos tamaños después de 24h a 800°C medidos a temperatura ambiente después del tratamiento térmico (40°C- enfriamiento), ambos tamaños presentan las mismas fases aunque se observa diferente proporción de las mismas, en el caso de tamaño fino la fase que presenta el pico más intenso es  $\text{BaMg}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  ( $\text{BM}_2\text{S}_2$ ), por lo que será esta fase la que se encuentre en mayor proporción. En el caso del tamaño 80-20 se encuentra en mayor proporción la fase  $\text{BaSi}_2\text{O}_5$  ( $\text{BS}_2$ ) ya que el pico más intenso es el de esta fase. En el tamaño fino debido a la más rápida cinética de cristalización se observa una mayor presencia de la fase  $\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}$  ( $\text{B}_5\text{S}_8$ ).

Los compuestos que precipitan coinciden con los que se propusieron en los diagramas de fases del apartado anterior. La composición del vidrio 7.5B(Ba) se encontraba inicialmente entre los triángulos de compatibilidad  $\text{BS}_2$  -  $\text{BM}_2\text{S}_2$  -  $\text{B}_3\text{S}_5$  y  $\text{B}_3\text{S}_5$  -  $\text{BM}_2\text{S}_2$  -  $\text{B}_5\text{S}_8$ , observándose todas estas fases en los rayos X dinámicos a alta temperatura. No se observó ningún pico correspondiente a las posibles fases con boro por lo que la cristalización de estos compuestos ocurrirá posiblemente tras tratamientos térmicos más prolongados.

#### 6.8.2.2 DRX a temperatura ambiente

La Figura 6.31 muestra la evolución de las fases cristalinas con el tiempo de tratamiento térmico a 800°C desde las 24h hasta las 1500h para la composición 7.5B(Ba) con tamaño de partícula 80-20  $\mu\text{m}$ .

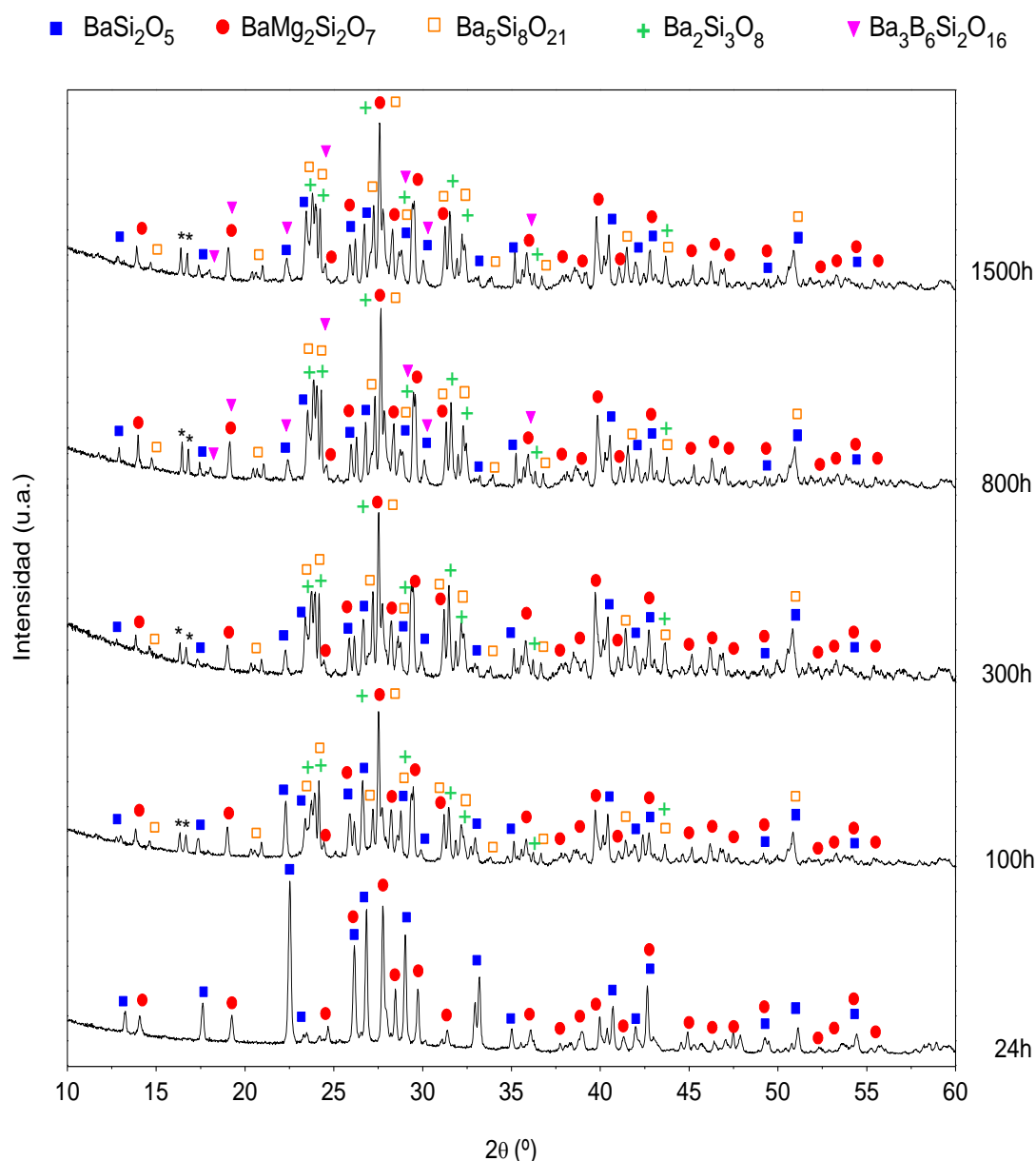


Figura 6.31 Evolución de las fases cristalinas con el tiempo de tratamiento térmico a 800°C para la composición 7.5B(Ba) con tamaño de partícula 80-20  $\mu\text{m}$  (picos con \* no identificados).

Tras 24h de tratamiento térmico a 800°C se obtiene la aparición de dos fases  $\text{BaSi}_2\text{O}_5$  ( $\text{BS}_2$ ) y  $\text{BaMg}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  ( $\text{BM}_2\text{S}_2$ ), siendo mayoritaria la fase de silicato de bario la cual presenta el pico con mayor intensidad. Al comparar los difractogramas para el mismo tamaño de partícula (80-20  $\mu\text{m}$ ) a temperatura ambiente con los DRX a alta temperatura se observa la presencia de una fase más en los rayos X dinámicos ( $\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}$  ( $\text{B}_5\text{S}_8$ )). Esto es debido a que durante los barridos llevados a cabo a más bajas temperaturas se favorece la nucleación y cristalización de las fases, aumentándose ligeramente su cinética de cristalización.

A medida que aumenta el tiempo de tratamiento térmico cristalizan más fases, a 100h se observa la aparición de dos nuevas fases  $\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}$  ( $\text{B}_5\text{S}_8$ ) y  $\text{Ba}_2\text{Si}_3\text{O}_8$  ( $\text{B}_2\text{S}_3$ ). La aparición de estas dos fases se explica debido a que a medida que las fases cristalizan la fase vítrea residual se empobrece en  $\text{SiO}_2$  y nos desplazamos hacia menores contenidos en  $\text{SiO}_2$  dentro del diagrama  $\text{BaO-MgO-SiO}_2$  promoviéndose la aparición de silicatos de bario con mayor proporción de Ba. Este desplazamiento dentro del diagrama provoca también un desplazamiento de la situación del triángulo de compatibilidad, en este caso lo más probable es que nos encontremos en el triángulo  $\text{B}_5\text{S}_8 - \text{BM}_2\text{S}_2 - \text{B}_2\text{S}_3$ , originándose así la aparición de la fase  $\text{Ba}_2\text{Si}_3\text{O}_8$ .

Los picos del difractograma a 100h coinciden con los picos obtenidos tras las 300h de tratamiento, por lo que no se produce la precipitación adicional de más fases después de 300h de tratamiento térmico. Aunque si se producen variaciones en la intensidad de los picos, aumentando los correspondientes a las fases  $\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}$  ( $\text{B}_5\text{S}_8$ ) y  $\text{Ba}_2\text{Si}_3\text{O}_8$  ( $\text{B}_2\text{S}_3$ ) y disminuyendo el de la fase  $\text{BaSi}_2\text{O}_5$  ( $\text{BS}_2$ ). Tras 800h y 1500h de tratamiento térmico los picos se estabilizan y aparece la fase de boro propuesta previamente  $\text{Ba}_3\text{B}_6\text{Si}_2\text{O}_{16}$ . Esta fase cristaliza a partir de una fase vítrea residual enriquecida en boro.

La información cristalográfica de todas las fases cristalinas identificadas para la composición 7.5B(Ba) se resume en la Tabla 6.13. Y en la Figura 6.32 el esquema de cristalización propuesto para la composición 7.5B(Ba).

Tabla 6.13 Información cristalográfica de las fases cristalinas identificadas para la composición 7.5B(Ba).

Fase cristalina	Número JCPDS	Sistema cristalino, Grupo espacial	$\rho_x$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\alpha$ 100-800°C (10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> )
$\beta$ - $\text{BaSi}_2\text{O}_5$ (Sanbornita)	00-026-0176	Ortorrómbico, <i>Pmnb</i>	3.77	12.9 [17]
$\text{BaMg}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ [18]	00-010-0044	Monoclínico, <i>C2/c</i>	3.71	11.2 [19]
$\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}$	00-035-0766	Monoclínico, <i>C2/c</i>	3.92	14.5 [17]
$\text{Ba}_2\text{Si}_3\text{O}_8$	00-027-1035	Monoclínico, <i>P2<sub>1</sub>/a</i>	3.96	13.2 [17]
$\text{Ba}_3\text{B}_6\text{Si}_2\text{O}_{16}$ [20]	00-006-0351	Triclínico, <i>P\bar{1}</i>	4.17	10.3*

\*Coeficiente medio de expansión térmica lineal obtenido mediante DRXAT en el rango 30–750°C [20]. El resto de  $\alpha$  fueron obtenidos por dilatometría.

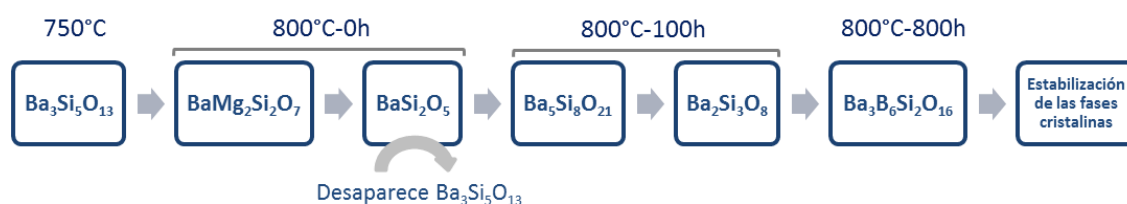


Figura 6.32 Evolución de cristalización de las fases en función de la temperatura y tiempo de tratamiento térmico en la composición 7.5B(Ba).



### 6.8.2.3 Cuantificación de fases

Se ha empleado el refinamiento Rietveld para la cuantificación de las fases cristalinas presentes en los vitrocerámicos de la composición de bario empleándose un patrón de  $\text{TiO}_2$ -anatasa. La Figura 6.33 muestra el refinamiento Rietveld obtenido para el vitrocerámico de la composición 7.5B(Ba) con 24h de tratamiento térmico a  $800^\circ\text{C}$ . A partir de este refinamiento y conociendo la cantidad de patrón añadida se han determinado la cantidad de las fases presentes, tanto de las cristalinas como de la vítrea residual. Una vez conocido los porcentajes de las fases y conociendo la composición inicial del vidrio se ha calculado la composición de la fase vítrea residual.

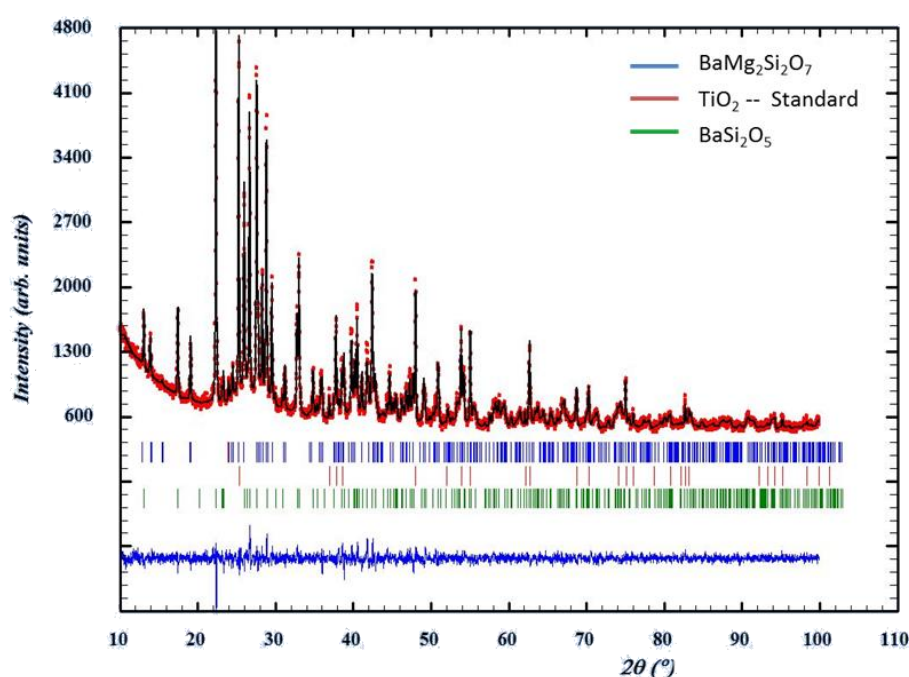


Figura 6.33 Difractograma de RX experimental en rojo y la diferencia entre éste y el refinado (línea continua azul) del vitrocerámico obtenido tras 24h a  $800^\circ\text{C}$ .

Las cuantificaciones de las fases obtenidas mediante el refinamiento se presentan en la Tabla 6.14, junto con la composición de la fase vítrea calculada. La fase mayoritaria después de 24h de tratamiento térmico es  $\text{BaSi}_2\text{O}_5$ , como fase secundaria aparece  $\text{BaMg}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  y la fase vítrea residual aparece como tercera fase. Debido a que no se observa cristalización de ninguna fase de boro después de 24h se obtendrá un enriquecimiento de la fase vítrea en óxido de boro pasando de 6.34 a un 24.57 % en peso, a su vez se produce también un empobrecimiento en sílice pasando de 34.63 a 19.40 % en peso. El MgO y BaO también disminuyen su concentración en la fase vítrea residual pero en menor medida que la sílice.

Tabla 6.14 Cuantificación de las fases a partir del refinamiento Rietveld.

Vitrocerámico	Fases cristalinas (% peso)				Fase vítrea (% peso)			
	BaMg <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>		BaSi <sub>2</sub> O <sub>5</sub>					
7.5B(Ba) 24h 800°C	29.77		44.42		25.81			
Composición fase vítrea (% peso/% mol)								
	SiO <sub>2</sub>		BaO		MgO		B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
	% peso	% mol	% peso	% mol	% peso	% mol	% peso	% mol
Vidrio inicial	34.63	47.5	50.23	27	8.80	18	6.34	7.5
Vidrio tras 24h	19.40	27.25	48.18	26.52	7.86	16.45	24.57	29.79

No se pudo realizar la cuantificación para los vitrocerámicos con mayor tiempo de tratamiento térmico debido a la presencia de dos pequeños picos (marcados con \* en la Figura 6.31) entre 16-17° (2 $\theta$ ) que no pudieron ser identificados y que probablemente corresponderán a la formación de una solución sólida.

### 6.8.3 Composición 10B(Sr)

#### 6.8.3.1 DRX a alta temperatura

Las Figura 6.34 y Figura 6.35 muestran los difractogramas de DRX a alta temperatura para esta composición con tamaño de partícula fino y tamaño de partícula < 63  $\mu\text{m}$ , respectivamente.

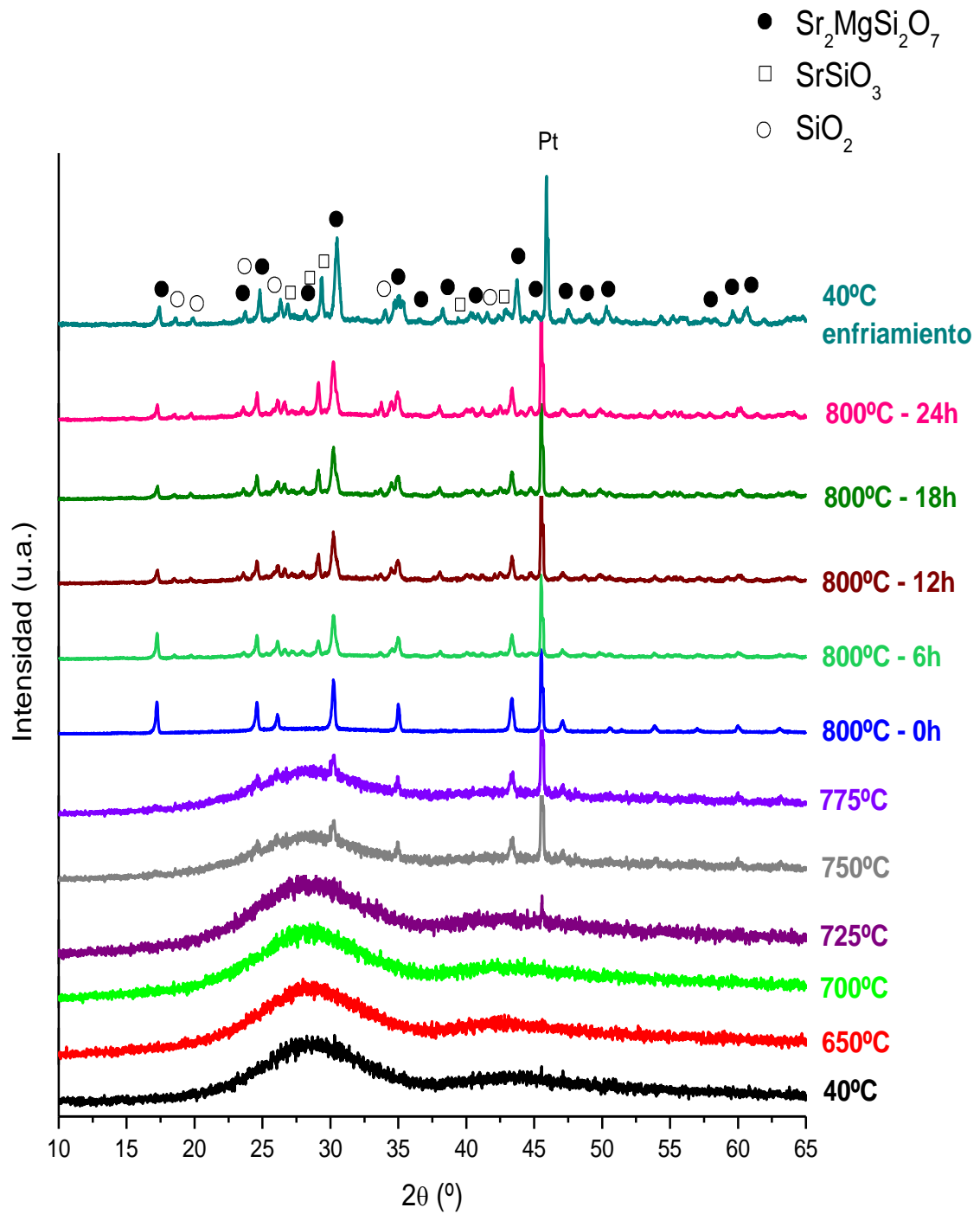


Figura 6.34 DRX de alta temperatura para la composición 10B(Sr) con tamaño de partícula fino.  
Velocidad de barrido  $2\theta$ : 0.5°/min y velocidad de calentamiento: 2°C/min.

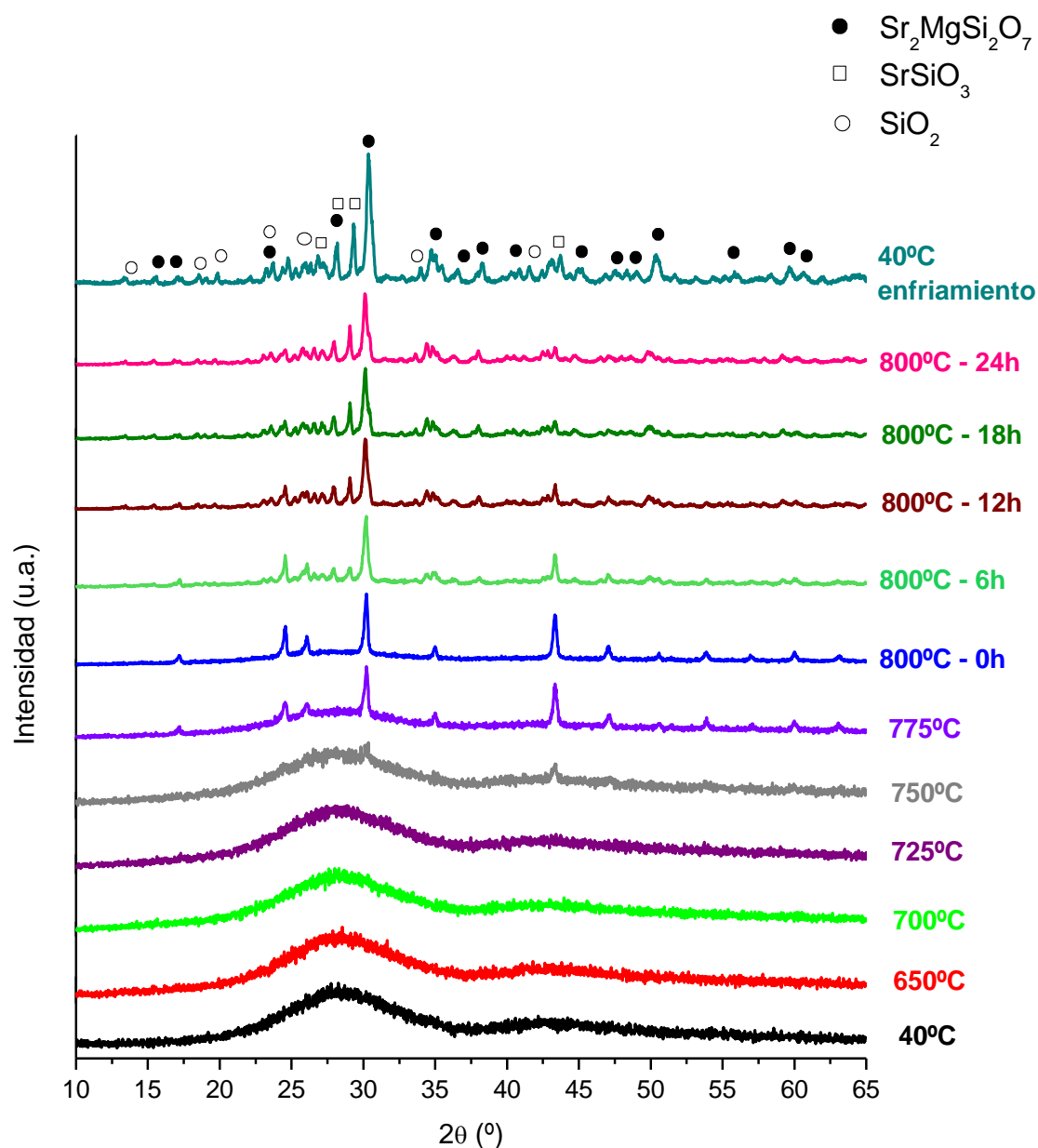


Figura 6.35 DRX de alta temperatura para la composición 10B(Sr) con tamaño de partícula < 63  $\mu\text{m}$ .  
Velocidad de barrido  $2\theta$ : 0.5°/min y velocidad de calentamiento: 2°C/min.

Esta composición presenta menor diferencia en la cinética de cristalización entre el tamaño de partícula fino y el <63 $\mu\text{m}$ , los dos empiezan a cristalizar en torno a 750°C aunque el tamaño fino presenta mayor número de picos y además más intensos, por lo que la cinética de cristalización es en este caso ligeramente más rápida en el tamaño fino. Esta menor diferencia respecto a la composición 7.5B(Ba) se explica debido a que los tamaños de partícula estudiados para la composición 10B(Sr) presentan menor diferencia entre ellos.

En ambos tamaños los picos de la fase  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$  aparecen a 750°C, aunque se puede apreciar mejor en el tamaño fino. A 775°C ocurre la precipitación de otra fase:  $\text{SiO}_2$ . Una vez precipitada

esta fase los picos se mantienen constantes hasta las 6 h a 800°C, cuando se observa la aparición una nueva fase:  $\text{SrSiO}_3$ . Una vez alcanzadas las 6 h a 800°C no se observa la aparición de nuevos picos de cristalización, y los existentes se intensifican y estrechan ligeramente. No se observa la precipitación de ninguna fase adicional hasta las 24h de tratamiento térmico a 800°C.

Si se comparan los difractogramas de ambos tamaños después de 24h a 800°C medidos a temperatura ambiente después del tratamiento térmico (40°C- enfriamiento), ambos tamaños presentan las mismas fases aunque se observa diferente proporción de las mismas. En ambos casos, los vitrocerámicos finales presentan el mismo pico principal y por lo tanto, la misma fase mayoritaria:  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ .

La composición del vidrio 10B(Sr) se encontraba inicialmente dentro del triángulo de compatibilidad  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$  -  $\text{SiO}_2$  -  $\text{MgSiO}_3$ , tras los tratamientos térmicos se observa la formación de las dos primeras fases y además se observa también la formación de  $\text{SrSiO}_3$ . Al igual que en la composición con BaO, no se observó ningún pico correspondiente a las posibles fases con boro, por lo que la cristalización de estos compuestos ocurrirá posiblemente tras tratamientos térmicos más prolongados.

#### 6.8.3.2 DRX a temperatura ambiente

El mismo estudio de la evolución de las fases cristalinas con el tiempo de tratamiento térmico a 800°C desde las 24h hasta las 1500h se ha realizado para la composición 10B(Sr) con tamaño de partícula  $<63 \mu\text{m}$  (Figura 6.36). Además se ha elaborado el mismo estudio para vitrocerámicos de esta composición tratados a 750°C durante 24, 100 y 800h (Figura 6.37).

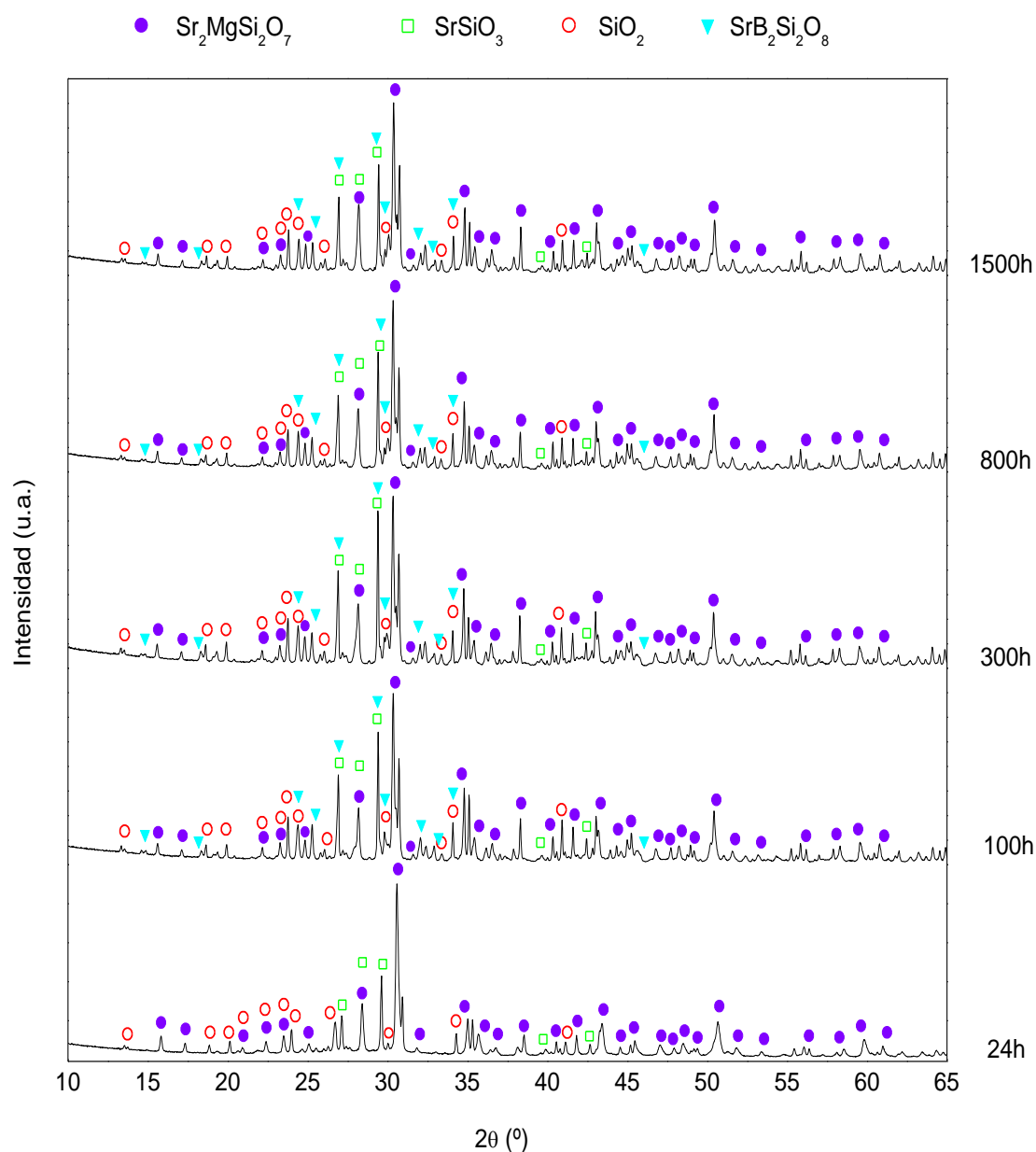


Figura 6.36 Evolución de las fases cristalinas con el tiempo de tratamiento térmico a 800°C para la composición 10B(Sr) con tamaño de partícula < 63  $\mu\text{m}$ .

En el caso de los vitrocerámicos tratados a 800°C (Figura 6.36), tras 24h se observa la precipitación de 3 fases cristalinas:  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ ,  $\text{SiO}_2$  y  $\text{SrSiO}_3$ . Las dos primeras fases corresponden al triángulo de compatibilidad en el que se encuentra nuestra composición inicialmente, siendo la fase principal  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ . Además de las fases comprendidas dentro del triángulo de compatibilidad inicial, se forma la fase  $\text{SrSiO}_3$  debido a un pequeño desplazamiento dentro del diagrama, ya que la composición inicial de vidrio se encuentra muy cerca del triángulo de compatibilidad  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$  -  $\text{SiO}_2$  -  $\text{SrSiO}_3$ .

Tras las 100h de tratamiento térmico aparece la fase de boro propuesta de acuerdo al diagrama:  $\text{SrB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ . Una vez cristalizada la fase con boro, las fases se estabilizan hasta las 1500h de tratamiento y lo que varían son las intensidades de los picos y con ello la proporción relativa de las fases.

En todos los tiempos de tratamiento térmico estudiados la fase principal  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$  permanece constante. Tras la precipitación de la fase de boro se observa un aumento de la intensidad de los picos de esta fase, llegando a su máximo tras 300h y disminuyendo ligeramente tras 800 y 1500h de tratamiento térmico.

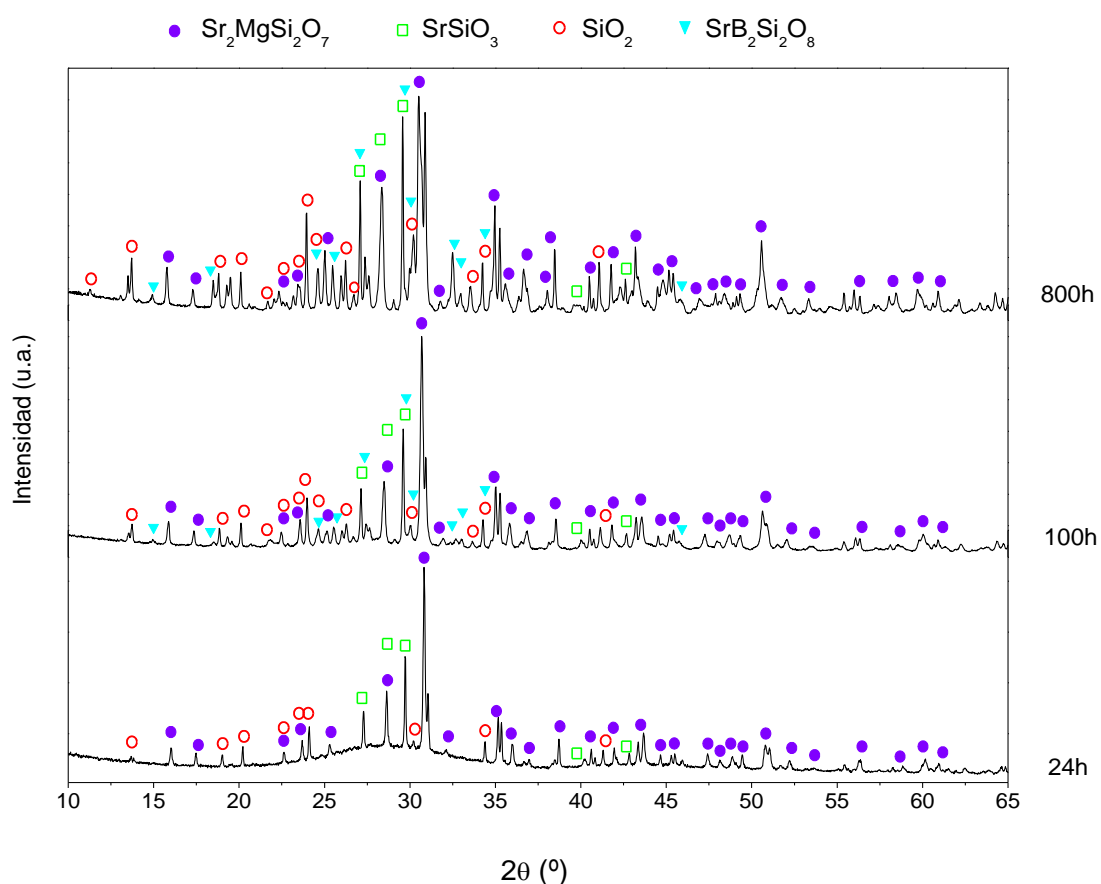


Figura 6.37 Evolución de las fases cristalinas con el tiempo de tratamiento térmico a 750°C para la composición 10B(Sr) con tamaño de partícula < 63  $\mu\text{m}$ .

Como es de esperar los vitrocerámicos tratados a 750°C (Figura 6.37) muestran una cinética de cristalización ligeramente más lenta a los vitrocerámicos tratados a 800°C (Figura 6.36), como se puede observar en el fondo de los difractogramas a 24h. A pesar de la cinética de cristalización más lenta, esta no influye en el orden de las fases cristalizadas ya que se observa la presencia de las mismas fases que a 800°C a sus correspondientes tiempos de tratamiento

térmico. A 800h se observa un gran aumento de los picos correspondientes a la fase  $\text{SrB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ , no obstante la fase mayoritaria permanece constante y es la misma que a 800°C,  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ .

La información cristalográfica de todas las fases cristalinas identificadas para la composición 10B(Sr) se resume en la Tabla 6.15. Y en la Figura 6.38 el esquema de cristalización propuesto para la composición 10B(Sr). Como se podrá ver en capítulos posteriores (7,8 y 10) la fase  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$  presenta deficiencia de Sr (observado mediante EDX) por lo que esta fase será en realidad la fase  $\text{SrMgSi}_2\text{O}_6$ , que es isomorfa de la fase  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$  por lo que presentará el mismo patrón de difracción.

Tabla 6.15 Información cristalográfica de las fases cristalinas identificadas para la composición 10B(Sr).

Fase cristalina	Número JCPDS	Sistema cristalino, Grupo espacial	$\rho_x$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\alpha_{100-800^\circ\text{C}}$ (10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> )
$\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ / $\text{SrMgSi}_2\text{O}_6$	01-075-1736	Tetragonal, $\text{P}\bar{4}2_1\text{m}$	3.71	No encontrado
$\text{SiO}_2$	00-043-0784	Ortorrómbico, Pnma	3.54	No encontrado
$\text{SrSiO}_3$	00-024-1232	Ortorrómbico	3.88	11.2 [21]
$\text{SrB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	01-087-1628	Ortorrómbico, Pnma	3.36	No encontrado



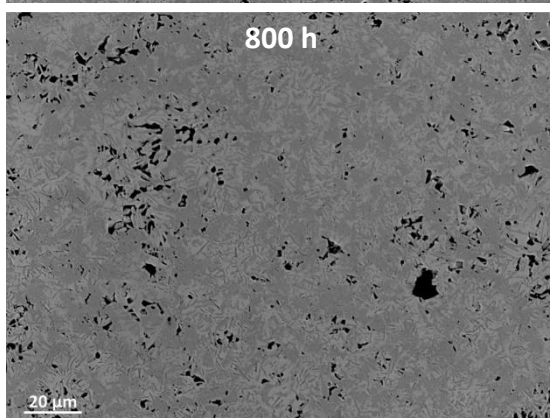
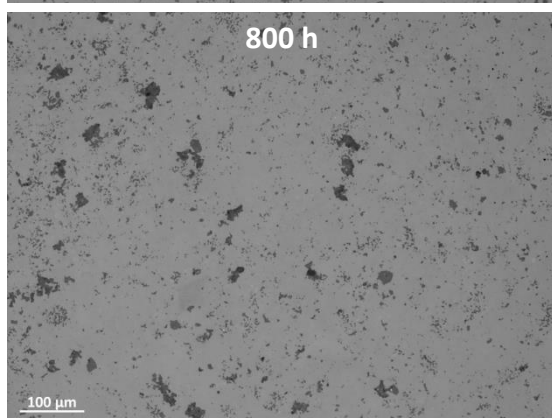
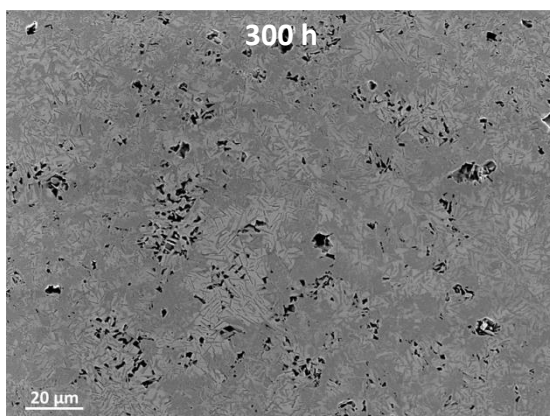
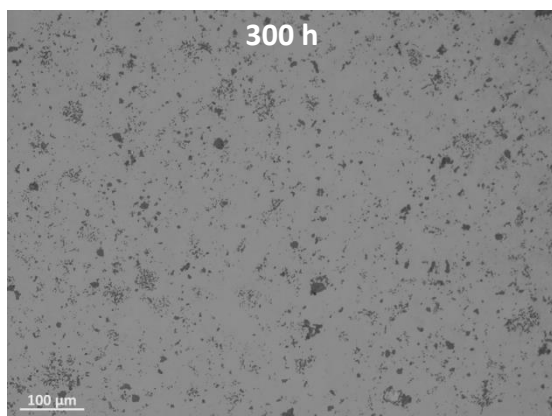
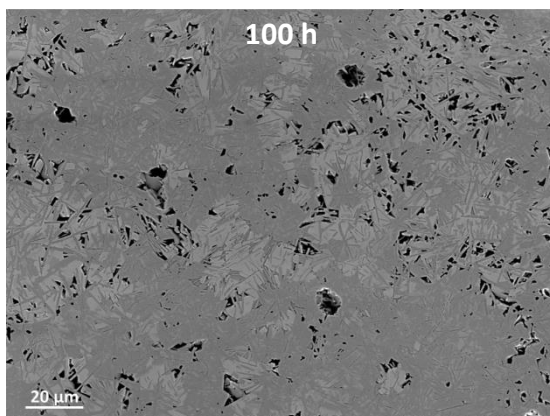
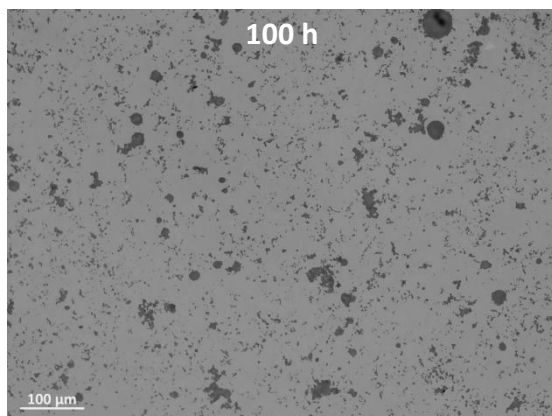
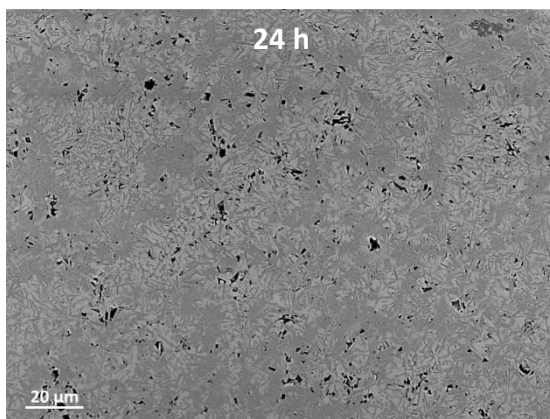
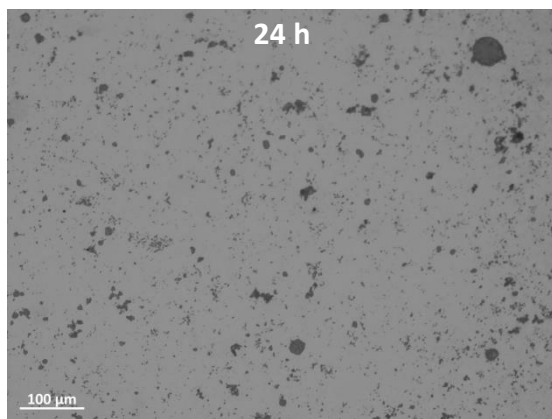
Figura 6.38 Evolución de cristalización de las fases en función de la temperatura y tiempo de tratamiento térmico de la composición 10B(Sr).

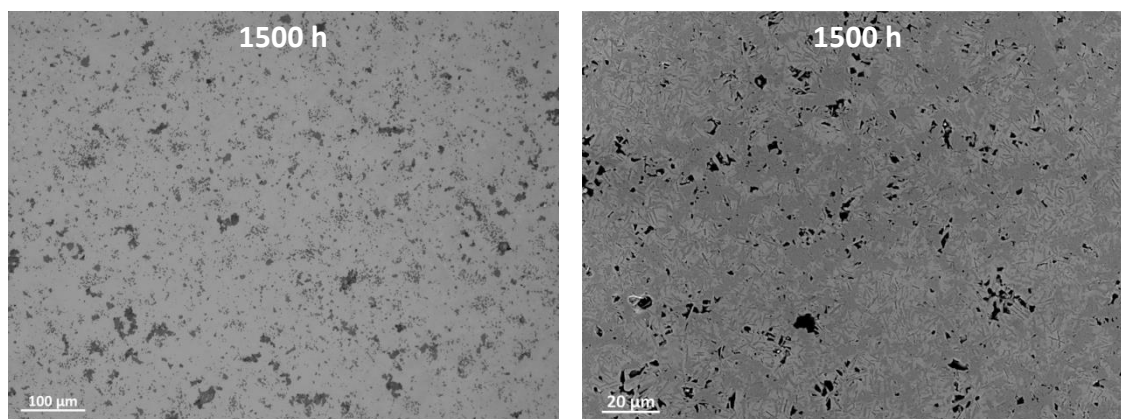
## 6.9 Microestructura de los vitro-cerámicos

Una vez identificadas las fases cristalinas por DRX los vitrocerámicos fueron embutidos, cortados y pulidos para la investigación de su microestructura.

La Figura 6.39 muestra las microestructuras obtenidas para los vitrocerámicos tratados a 800°C durante 24, 100, 300, 800 y 1500 h para la composición 7.5B(Ba), a la izquierda se presentan las micrografías ópticas (x10 aumentos) y a la derecha las obtenidas por microscopía electrónica de barrido (MEB) (x1000 aumentos).





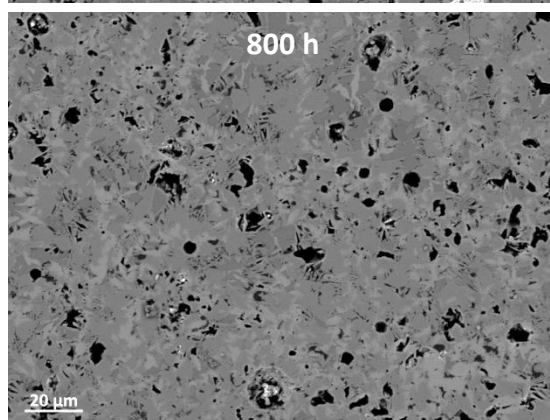
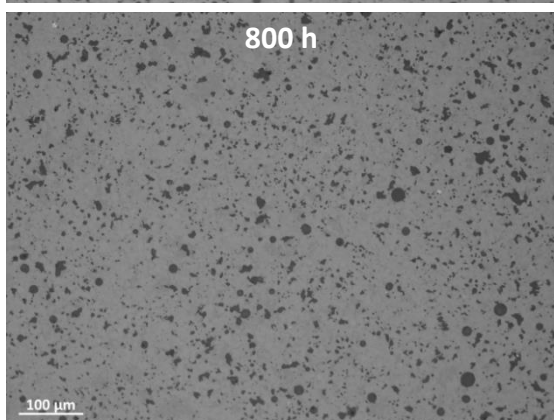
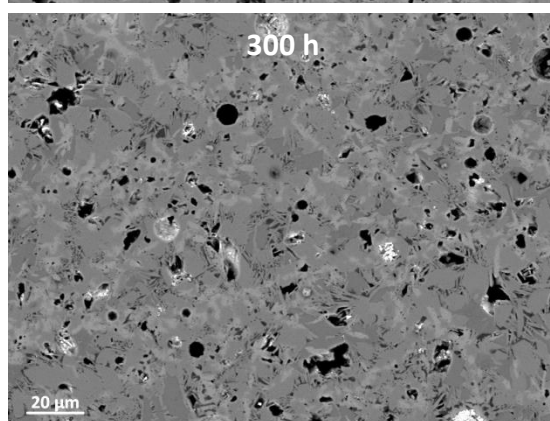
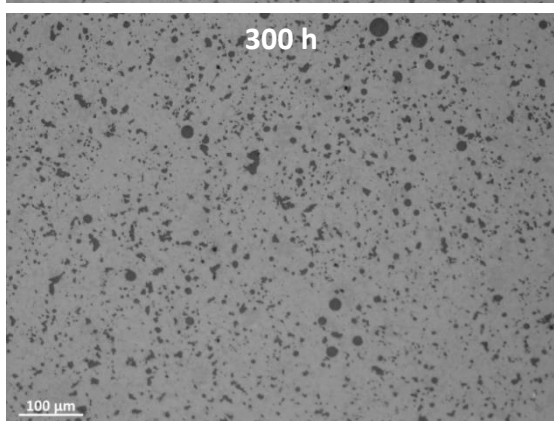
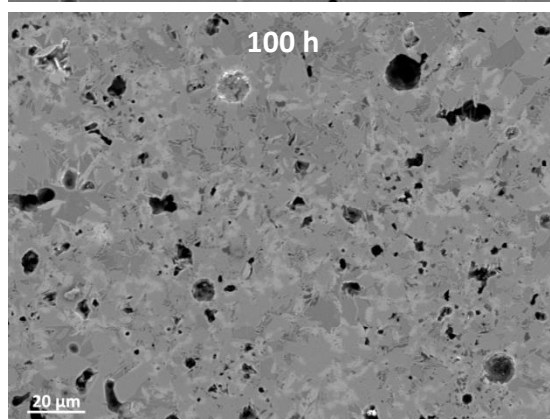
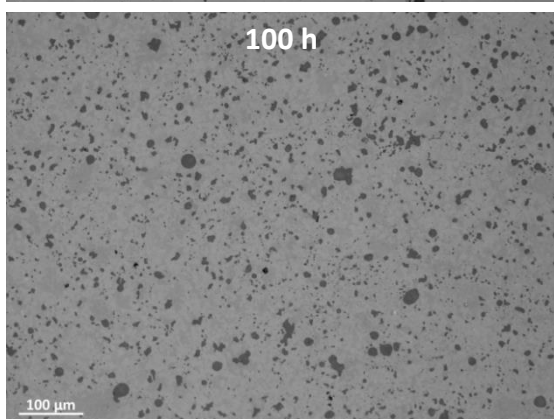
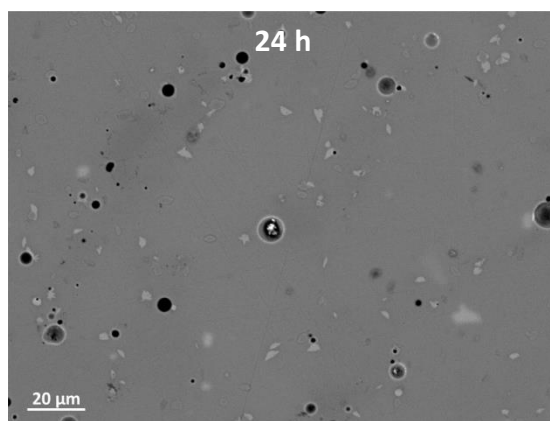
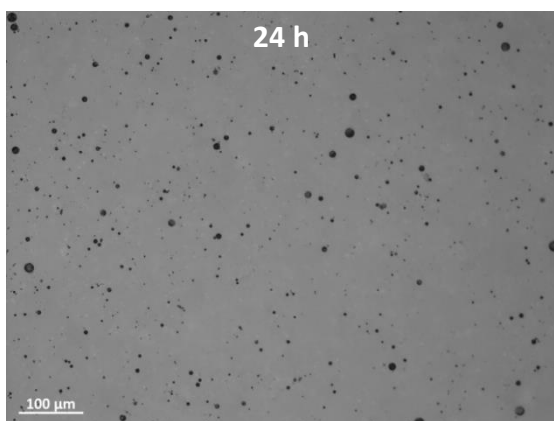


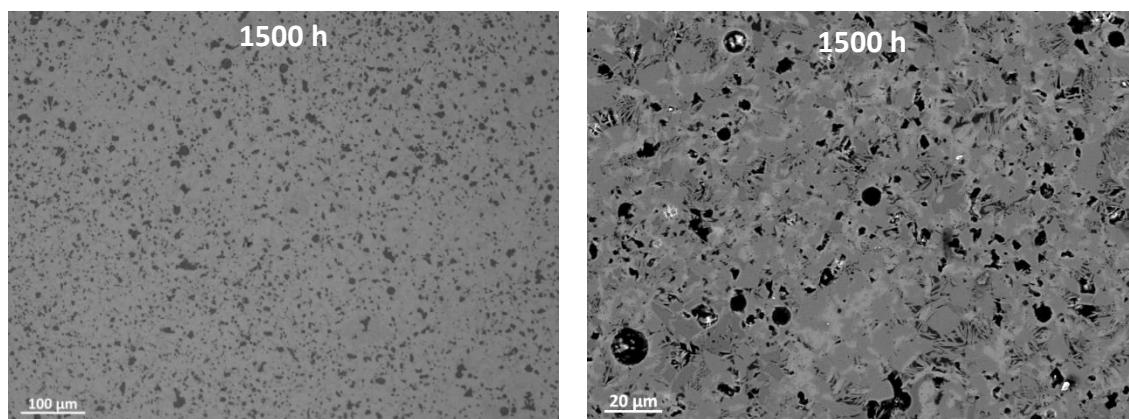
*Figura 6.39 Microestructura de los vitrocerámicos de la composición 7.5B(Ba) tratados a 800°C. Duración del tratamiento (de arriba abajo): 24, 100, 300, 800 y 1500 h. A la izquierda micrografías ópticas, a la derecha micrografías MEB.*

Las microestructuras de la composición 7.5B(Ba) muestran buena densificación tras 24 h de tratamiento como ya se observó previamente a través de las medidas de densidad. A medida que aumenta el tiempo de tratamiento térmico se observa un ligero aumento de la porosidad. También se produce un aumento de los defectos a medida que el vidrio presenta un mayor grado de cristalización, la aparición de estos defectos parece tener relación con la observada disminución de la densidad. Con el aumento del tiempo de tratamiento térmico se produce la precipitación de más fases cristalinas, estas fases presentan una mayor densidad que la del vidrio de partida (Tabla 6.13) lo que provoca contracciones locales que originan la aparición de pequeños huecos generando así ese pequeño aumento de la porosidad y con ello una mínima disminución de la densidad total del vitrocerámico.

Después de 24 h se observa un alto porcentaje de cristalización respecto a la fase vítrea residual, este porcentaje aumenta junto con el tamaño de los cristales tras 100 h. Con el aumento del tiempo de tratamiento se produce una distribución más homogénea de la cristalización. A través del contraste de las imágenes de MEB se distinguen dos tipos de cristales, unos más oscuros que presentan forma de acicular y otros más claros con mayor tamaño.

La Figura 6.40 muestra las microestructuras obtenidas para los vitrocerámicos tratados a 750°C durante 24, 100, 300, 800 y 1500h para la composición 10B(Sr), a la izquierda se presentan las micrografías ópticas (x10 aumentos) y a la derecha las obtenidas por microscopía electrónica de barrido (MEB) (x1000 aumentos).





*Figura 6.40 Microestructura de los vitrocerámicos de la composición 10B(Sr) tratados a 750°C. Duración del tratamiento (de arriba abajo): 24, 100, 300, 800 y 1500 h. A la izquierda micrografías ópticas, a la derecha micrografías MEB.*

El vitrocerámico obtenido tras 24 h presenta una excelente densificación con una muy baja presencia de porosidad y defectos. Este vitrocerámico presenta un alto % de fase vítrea respecto a la fase cristalina, ya que los cristales que precipitan son pequeños y aparecen de forma aislada.

La evolución de la porosidad de esta composición es muy similar a la de la composición de bario, tras 100 h de tratamiento térmico se observa un aumento de la porosidad y los defectos pero la concentración de los mismos parece mantenerse constante hasta las 1500 h. El tamaño de los defectos y porosidad en esta composición parece mayor que para la de bario.

El aumento de la porosidad se atribuye de nuevo a la precipitación de fases cristalinas con mayor densidad que el vidrio de partida (Tabla 6.15) provocando la contracción local y la aparición de pequeña porosidad. Lo que se confirma al observar la microscopía de MEB de 100h que presenta un gran aumento del grado de cristalización del vitrocerámico respecto a las 24h de tratamiento térmico.

Se observa un aumento del grado de cristalización con el aumento del tiempo de tratamiento térmico. En general el tamaño de cristal de esta composición es mayor que para la composición de bario. A través del contraste en las micrografías de MEB se distinguen dos tipos de cristales unos claros y pequeños con forma alargada y otros más oscuros de mayor tamaño que los anteriores con forma rectangular.

En el capítulo 7 se realizará un estudio más detallado de la evolución de las microestructuras de los vitrocerámicos de las dos composiciones en función del tiempo de envejecimiento térmico que incluirá análisis químico de las fases identificadas mediante EDX.

### 6.10 Dilatación térmica

Una vez identificadas las fases que cristalizan, se ha determinado la evolución del coeficiente de expansión térmica (CTE) con el tiempo de tratamiento térmico. Para su determinación se han preparado pastillas prensadas empleando los tamaños 80-20  $\mu\text{m}$  para 7.5B(Ba) y <63  $\mu\text{m}$  para 10B(Sr), las pastillas fueron tratadas durante 24, 100, 300, 800 y 1500h a 800°C para 7.5B(Ba) y a 750°C para 10B(Sr). Las muestras se rectificaron de acuerdo al procedimiento experimental descrito anteriormente. La dilatometría fue medida a 5°C/min hasta los 800°C y el CTE fue calculado entre 200 y 500°C para poder compararlo con el vidrio de partida y el resto de materiales a sellar: acero interconector y electrolito en nuestro caso.

La Figura 6.41 muestra los resultados obtenidos para la composición 7.5B(Ba) y la Figura 6.42 los de la composición 10B(Sr).

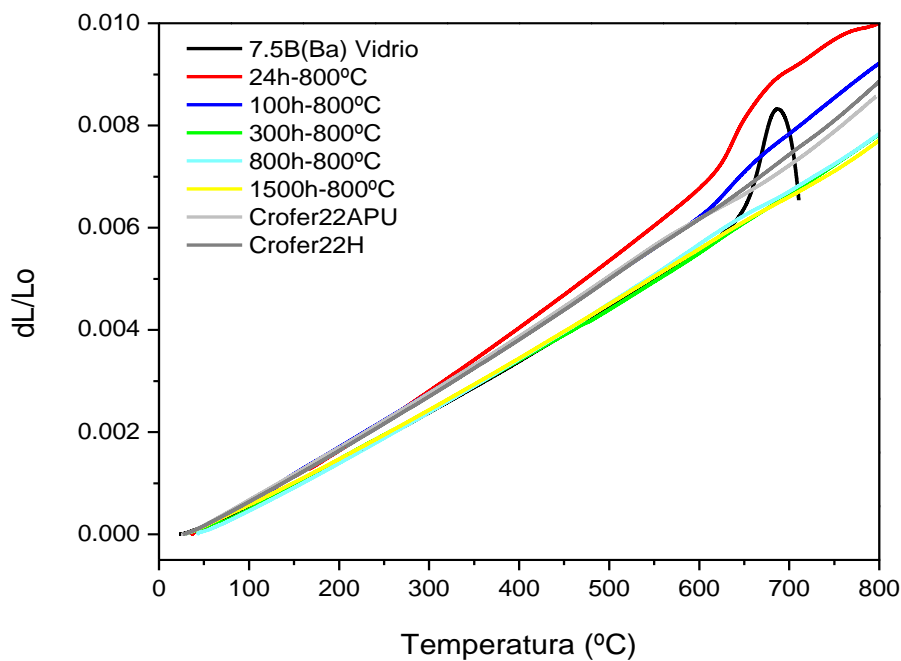


Figura 6.41 Dilatación térmica de los vitrocerámicos de la composición vítrea 7.5B(Ba).

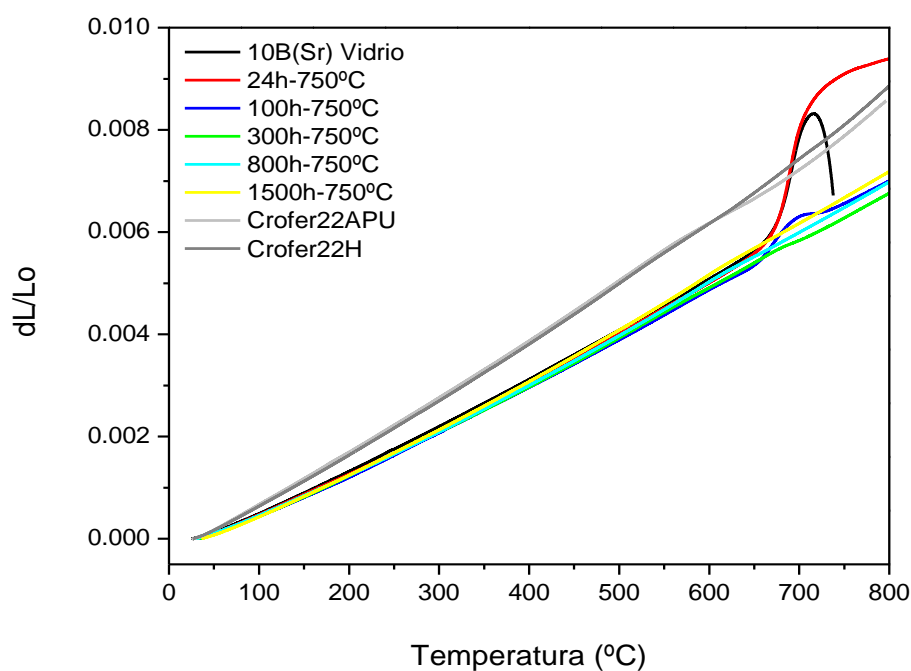


Figura 6.42 Dilatación térmica de los vitrocerámicos de la composición vítrea 10B(Sr).

Los valores obtenidos a partir de las curvas dilatométricas se han resumido en la Tabla 6.16 junto con los valores de los vidrios de partida y el CTE de los interconectores y el electrolito de la pila.

Tabla 6.16 Variación del CTE de los vitrocerámicos.

CTE $_{200-500^{\circ}\text{C}} \pm 0.5$ ( $10^{-6} \text{ K}^{-1}$ )	7.5B(Ba)	10B(Sr)
Vidrio	9.7	9.2
24h	12.4	9.2
100h	11.0	9.0
300h	9.7	9.0
800h	10.4	9.1
1500h	10.1	9.5
Crofer22APU	11.2	
Crofer22H	11.2	
8YSZ [22]	10.5 (25-1000°C)	

El vidrio base de la composición 7.5B(Ba) presenta un CTE de  $9.7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  y el de la composición 10B(Sr) de  $9.2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , ambos valores se ajustan bien al CTE del 8YSZ con un

valor de  $10.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [22], a su vez los valores son también muy cercanos a los del Crofer22APU y Crofer22H con un valor de  $11.2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  para ambos interconectores.

Los vitrocerámicos de la composición 7.5B(Ba) muestran después de 24h y 100h de tratamiento térmico un aumento del CTE a  $12.4$  y  $11 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , respectivamente. Esto es debido a que después de 24h la fase cristalina principal en el vitrocerámico es  $\text{BaSi}_2\text{O}_5$  la cual posee un alto CTE ( $12.9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  entre  $100\text{-}800^\circ\text{C}$ ) [17]. A medida que aumenta el tiempo de tratamiento térmico también aumenta la presencia de fase  $\text{BaMg}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  (CTE =  $10.0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  entre  $100\text{-}600^\circ\text{C}$ ) [19] y aparecen nuevas fases aunque presentes en menor medida como  $\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}$  (CTE =  $14.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  entre  $100\text{-}800^\circ\text{C}$ ) y  $\text{Ba}_2\text{Si}_3\text{O}_8$  (CTE =  $13.2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  entre  $100\text{-}800^\circ\text{C}$ ) [17]. La disminución en el CTE después de 100h y 300h se atribuye a mayor presencia de la fase  $\text{BaMg}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . Tras 300h de tratamiento térmico el CTE se mantiene constante hasta las 1500h por lo que la fase de boro  $\text{Ba}_3\text{B}_6\text{Si}_2\text{O}_{16}$  que precipita a 800h parece no afectar al  $\alpha$ , ya que se encuentra en menor proporción en comparación con las demás fases. Los reblandecimientos de los vitrocerámicos tras 24 y 100h de tratamiento térmico que se aprecian a alta temperatura en la Figura 6.41 son debidos a la presencia de la fase vítrea remanente.

El comportamiento de los vitrocerámicos de la composición 10B(Sr) es distinto puesto que esta propiedad parece no verse afectada por la precipitación de las fases cristalinas correspondientes manteniéndose prácticamente constante desde el vidrio hasta el vitrocerámico con 1500h de tratamiento térmico. Sólo se ha encontrado en la bibliografía el dato de expansión térmica para la fase  $\text{SrSiO}_3$  (CTE =  $11.2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  entre  $100\text{-}800^\circ\text{C}$ ) [21]. A pesar del alto CTE de la fase  $\text{SrSiO}_3$  el valor global del vitrocerámico permanece similar al del vidrio de partida a medida que precipitan las fases, por lo que el resto de las fases podrían presentar CTEs que no diferirán mucho de los del vidrio. Los reblandecimientos que muestran los vitrocerámicos tras 24 y 100h de tratamiento térmico (Figura 6.42) se atribuyen nuevamente a la presencia de fase vítrea remanente, esta presencia de fase vítrea es especialmente alta en el vitrocerámico de 24h como también se observó en la microestructura de este vitrocerámico (Figura 6.40).

### 6.11 Viscosidad de vitrocerámicos

El aumento de viscosidad en los vitrocerámicos respecto al vidrio de partida es de crucial importancia, ya que el sello debe adquirir una cierta estabilidad mecánica para un adecuado funcionamiento de la pila. Debido a ello se ha estudiado la evolución de la viscosidad de los

vitrocerámicos a alta temperatura en función de su grado de cristalización. Este estudio se ha realizado empleando dos técnicas: “Beam-bending” y viscosimetría de placas paralelas.

La temperatura de tratamiento térmico elegida para la composición 7.5B(Ba) fue de 800°C, el vidrio de partida presenta una viscosidad de  $\log \eta \sim 6.8$  dPa.s a esa temperatura de acuerdo con las ecuaciones VFT y MYEGA (Figura 6.1). Para la composición 10B(Sr) la temperatura elegida para el envejecimiento térmico fue 750°C, a esa temperatura el vidrio de partida presenta una viscosidad de  $\log \eta \sim 8.6$  dPa.s calculada de nuevo mediante las ecuaciones VFT y MYEGA (Figura 6.1). Debido a que la medida de la viscosidad en torno a ese intervalo de viscosidades resulta muy complicado, se emplearon técnicas para la medida de la viscosidad que implican rangos entre:  $10^{13}$ - $10^9$  dPa.s para beam-bending y  $10^{10}$ - $10^4$  dPa.s para la viscosimetría de placas paralelas.

#### **6.11.1 Beam-bending**

Para la medida de la viscosidad se emplearon barras de vitrocerámicos tratadas a distintos tiempos a 800°C para la composición 7.5B(Ba) y a 750°C para la composición 10B(Sr). La Figura 6.43 muestra los resultados obtenidos para la composición 7.5B(Ba) y la Figura 6.44 para la composición 10B(Sr). En ambos casos la viscosidad de los vitrocerámicos ha sido comparada con la viscosidad del vidrio de partida obtenida mediante la misma técnica.

En el caso de la composición 7.5B(Ba) la evolución de la viscosidad sufre un gran aumento con sólo 10 minutos de tratamiento térmico respecto a la viscosidad del vidrio de partida. Esta composición se comporta como un vidrio de cristalización rápida. El aumento de esta propiedad dentro de los tiempos de tratamiento térmico estudiados se produce de manera gradual, presentándose el mayor valor a las 100h. Debido al gran salto de viscosidad se hace difícil la comparación de los valores de viscosidad entre los vitrocerámicos y el vidrio de partida, por ello se han calculado las temperaturas a las que se obtiene una viscosidad de  $\log \eta = 10.5$  dPa.s. El vidrio de partida presenta dicha viscosidad a 690°C y los vitrocerámicos con 10 minutos, 1h, 10h, 24h y 100h de tratamiento térmico presentan dicha viscosidad a 901, 905, 909, 923 y 925°C, respectivamente. Se produce un salto de temperatura de  $\sim 200^\circ\text{C}$  entre el vidrio y el vitrocerámico con 10min de tratamiento térmico y otro salto de viscosidad más pequeño de entre 10-15°C entre 10h y 24h de tratamiento térmico. Finalmente, los valores de viscosidad parecen estabilizarse después de las 100h coincidiendo con la estabilización de las fases de silicato de bario cristalizadas.



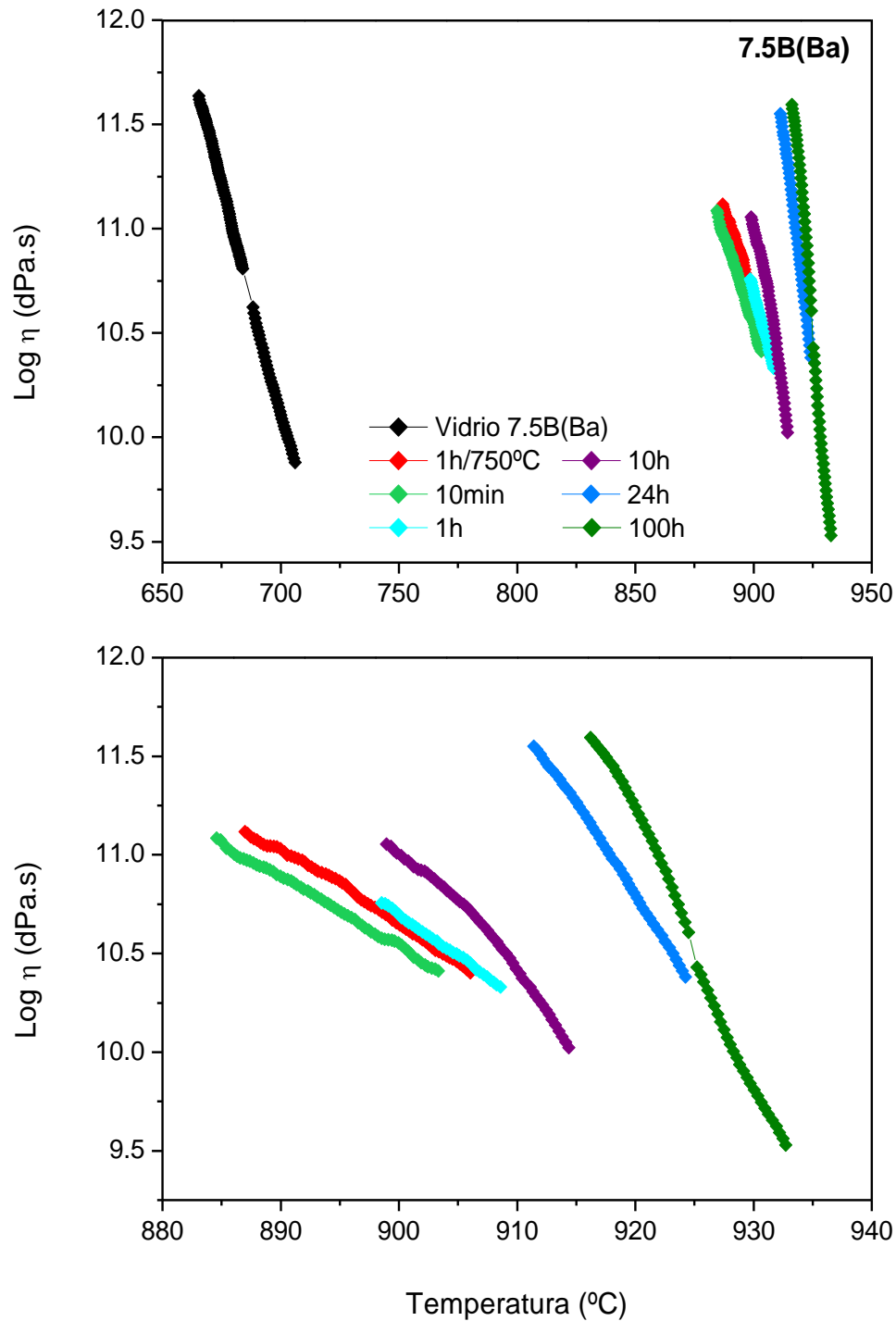


Figura 6.43 Viscosidad de vitrocerámicos en función del grado de cristalización para la composición 7.5B(Ba). Abajo ampliación de la variación de la viscosidad de los vitrocerámicos.

Para la composición 10B(Sr) la evolución de la viscosidad con el tiempo de tratamiento térmico es más lenta respecto a la otra composición. La viscosidad del vidrio de partida y el vitrocerámico tras 24h de tratamiento muestran valores similares a baja temperatura, este comportamiento similar al del vidrio se debe a que el vitrocerámico de 24h presenta muy baja

fracción de fase cristalina (Figura 6.40). El gran salto de viscosidad ocurre entre las 24 y 30h de tratamiento térmico. Los vitrocerámicos a 30 y 100h muestran valores de viscosidad similares probablemente debido a una estabilización de las fases cristalinas tal y como se ha observado por DRX.

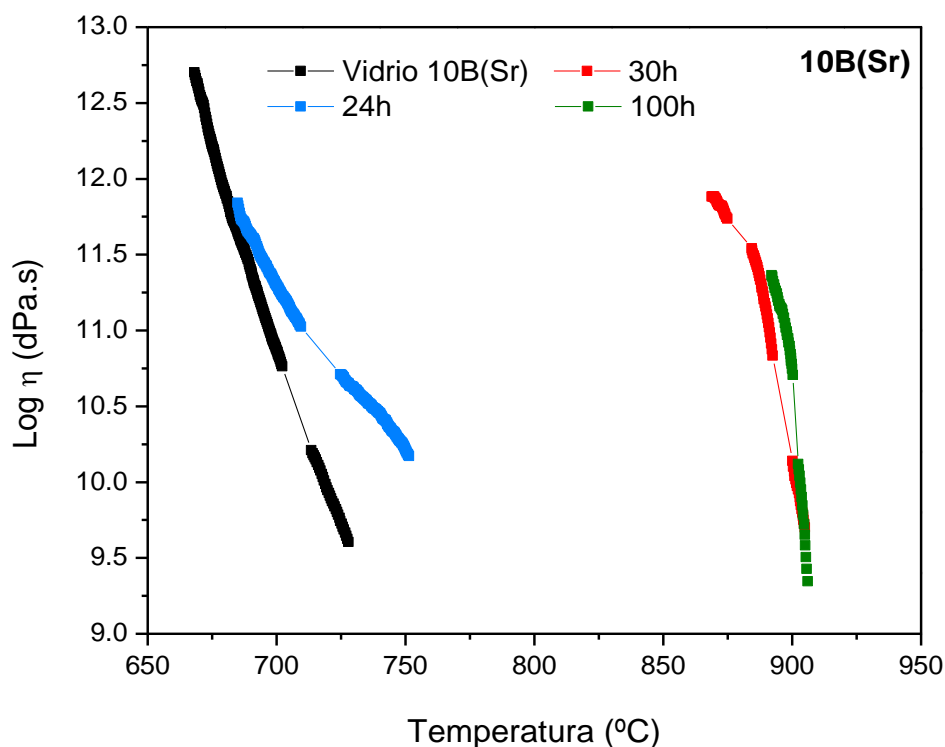


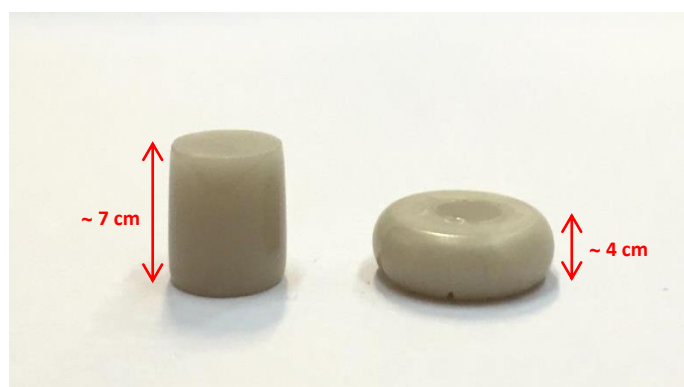
Figura 6.44 Viscosidad de vitrocerámicos en función del grado de cristalización para la composición 10B(Sr).

Para comparar los valores de viscosidad se ha realizado el mismo procedimiento que para la composición anterior. El vidrio base presenta una viscosidad de  $\log \eta \sim 11$  a  $697^{\circ}\text{C}$ , los vitrocerámicos con 24, 30 y 100h presentan dicho valor de viscosidad a 709, 891 y  $898^{\circ}\text{C}$ , respectivamente. De nuevo hay un salto de temperatura de  $\sim 200^{\circ}\text{C}$  entre el vidrio y el vitrocerámico con 30h de tratamiento térmico que presenta un gran aumento de la viscosidad, después de este gran aumento los valores se estabilizan después de 100h de tratamiento.

Los requerimientos de viscosidad a la temperatura de trabajo de la pila ( $> 10^9$  dPa.s) se cumplen en ambas composiciones. Para la composición 7.5B(Ba) se cumplen muy rápido, en cambio en la composición 10B(Sr) es necesario un tiempo adicional de tratamiento térmico entre 24 y 30h para que adquiera la viscosidad adecuada y la pila pueda funcionar sin problemas de estabilidad mecánica.

### 6.11.2 Viscosimetría de placas paralelas

Para la caracterización de la viscosidad de los vitrocerámicos se empleó también la técnica de viscosimetría de placas paralelas, por esta técnica solo se caracterizaron los vitrocerámicos con 24 y 100h de tratamiento térmico para ambas composiciones aplicando una carga constante de 50 N. Las medidas y los cálculos de viscosidad se llevaron a cabo empleando la norma ASTM C1351M [23]. La Figura 6.45 muestra una muestra antes y después de la medida en la que se observa la contracción alcanzada.



*Figura 6.45 Vitrocerámico de estroncio con 24h de envejecimiento antes (izquierda) y después (derecha) de la medida de viscosimetría de placas paralelas, mostrando una contracción de ~ 50 %.*

La Figura 6.46 (izquierda) muestra la variación de altura de las pastillas vitrocerámicas de la composición 7.5B(Ba) en función de la temperatura, a partir de estas medidas se ha calculado la evolución de la viscosidad con la temperatura (Figura 6.46 derecha).

Si comparamos los valores obtenidos con los obtenidos por beam-bending (Figura 6.43) se confirman los resultados de viscosidad muy similares obtenidos para el vitrocerámico de 24 y 100h, presentando muy poca diferencia entre los dos vitrocerámicos. El vitrocerámico con 24 h tiene un  $\log \eta = 9$  dPa.s a  $943^{\circ}\text{C}$  y el vitrocerámico con 100h tiene un  $\log \eta = 9$  dPa.s a  $949^{\circ}\text{C}$ , confirmándose la poca diferencia de viscosidad entre estos dos vitrocerámicos. El gran salto de viscosidad entre el vidrio base y los vitrocerámicos queda confirmado también mediante el uso de esta técnica, que nos permite a su vez alcanzar valores de viscosidad menores que por beam-bending, entre  $\log \eta \sim 10 - 7$  dPa.s.

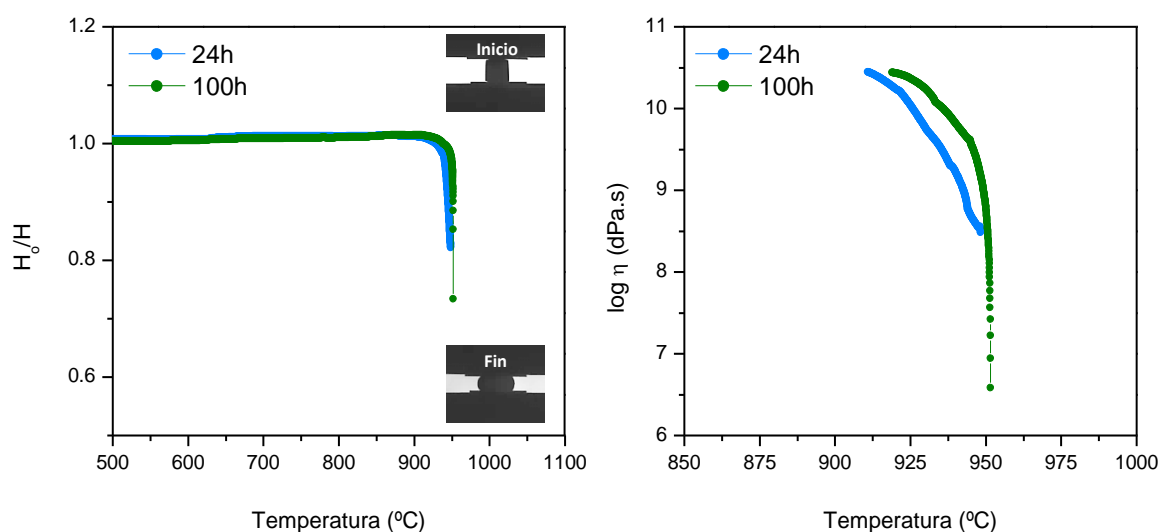


Figura 6.46 Variación de la altura relativa en función de la temperatura (izquierda) y variación de la viscosidad calculada a partir de las variaciones de altura (derecha) para los vitrocerámicos de la composición 7.5B(Ba).

La Figura 6.47 muestra los resultados obtenidos de variación de altura y viscosidad en función de la temperatura para la composición 10B(Sr). De nuevo se observa el mismo comportamiento que se obtuvo por beam-bending, el vitrocerámico con 24h de tratamiento térmico presenta similares valores de viscosidad a temperaturas mucho menores que el vitrocerámico con 100h, muy similares a las del vidrio de partida, debido a su alto porcentaje de fase vítrea.

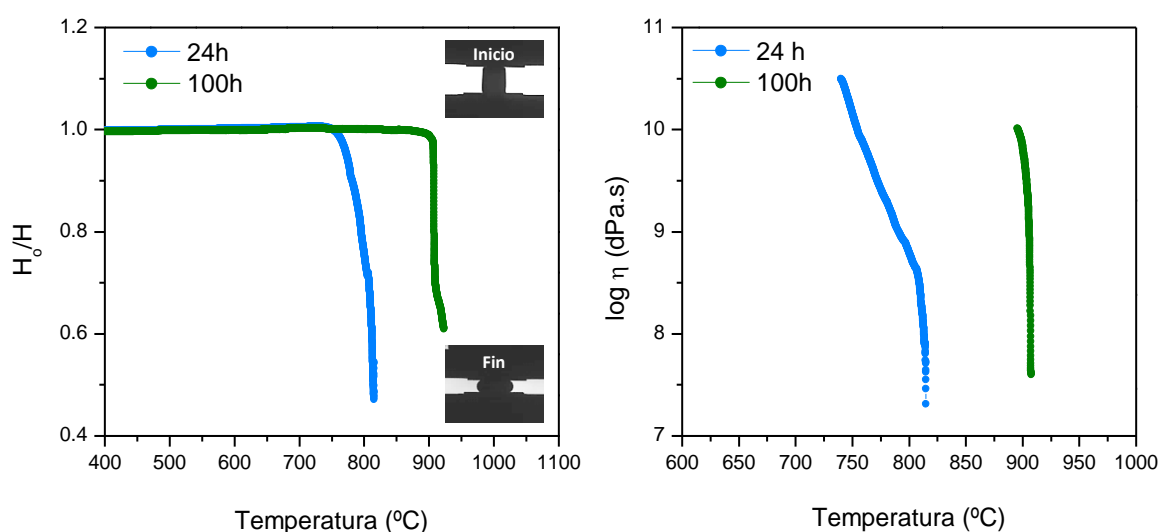


Figura 6.47 Variación de la altura relativa en función de la temperatura (izquierda) y variación de la viscosidad calculada a partir de las variaciones de altura (derecha) para los vitrocerámicos de la composición 10B(Sr).

El salto de viscosidad entre el vitrocerámico con 24 y 100 h de tratamiento térmico es de  $\sim 100^\circ\text{C}$ , puesto que el vitrocerámico con 24 h tiene un  $\log \eta = 9$  dPa.s a  $791^\circ\text{C}$  y el vitrocerámico con 100h tiene un  $\log \eta = 9$  dPa.s a  $906^\circ\text{C}$ . En el caso del vitrocerámico de 100h, se observa que la curva obtenida posee una pendiente alta, lo que implica que la viscosidad de este vitrocerámico cambia muy rápido con la temperatura. De nuevo, mediante el uso esta técnica se lograron alcanzar viscosidades menores, que por beam-bending, entre  $\log \eta \sim 10 - 7$  dPa.s.

### 6.12 RMN de $^{11}\text{B}$

Debido a la importancia del óxido de boro en las propiedades de mojado y adherencia del sello, se han realizado medidas de resonancia magnética nuclear del átomo  $^{11}\text{B}$  con el objetivo de observar posibles cambios en la estructura del mismo según su evolución con los tratamientos térmicos estudiados. De acuerdo a lo concluido en el capítulo 6, no se observó volatilización de óxido boro mediante esta técnica para composiciones vítreas con mayor contenido en boro (15 % molar) que las composiciones caracterizadas a lo largo de este capítulo. La Figura 6.48 muestra la evolución de la bandas de resonancia del  $^{11}\text{B}$  para el vidrio y los vitrocerámicos tratados a  $800^\circ\text{C}$  de la composición 7.5B(Ba).

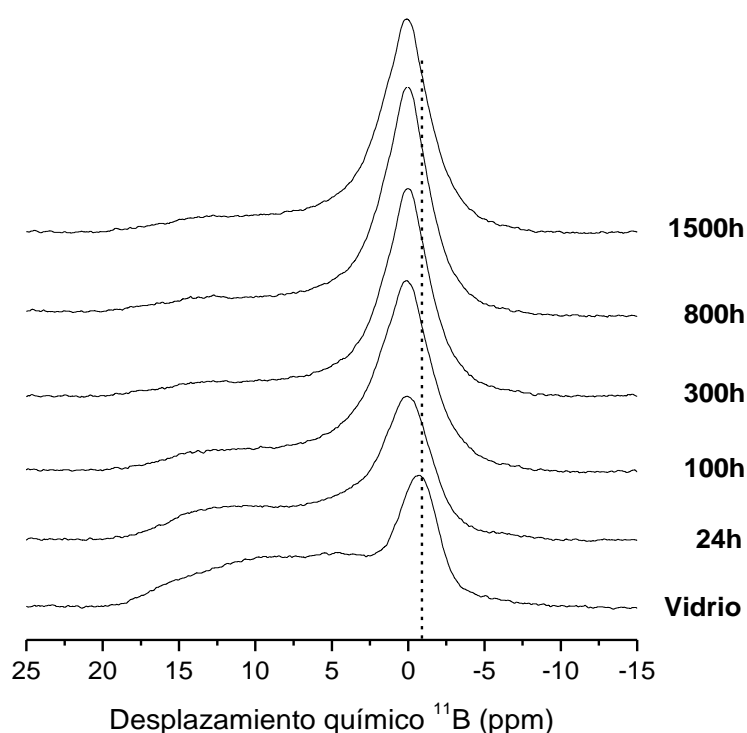


Figura 6.48 Evolución de los espectros de RMN-MAS de  $^{11}\text{B}$  con el tiempo de tratamiento térmico a  $800^\circ\text{C}$  para la composición 7.5B(Ba).

Existe un pequeño desplazamiento de la banda centrada entre 0 y -1 ppm desde el vidrio base al vitrocerámico con 24 h de tratamiento térmico aunque este desplazamiento no es lo suficientemente grande para que sea significativo, ya que el error en el desplazamiento es de  $\pm 1$  ppm. Posteriormente, (desde las 24 h) no se observa ningún desplazamiento hasta las 1500h.

Todos los espectros obtenidos para esta composición están compuestos por 3 bandas de resonancia, una banda estrecha centrada entre 0 y -1 ppm que corresponde a unidades  $\text{BO}_4$  en las que el boro tiene una coordinación tetraédrica y dos bandas anchas en torno a  $\sim 12$  ppm que corresponden a unidades trigonales  $\text{BO}_3$  en las que el boro se encuentra tri-coordinado, estas dos últimas resonancias corresponden a grupos  $\text{BO}_3$  simétricos (anillos) y asimétricos (cadenas o “non-ring”)[24,25]. La Figura 6.49 representa la estructura de las unidades descritas anteriormente. La diferencia entre los dos tipos de grupos  $\text{BO}_3$  se explica en función de los oxígenos puente (bridging oxygens, BO), siendo las unidades simétricas las que poseen todos los oxígenos puente y las asimétricas las que poseen un oxígeno no-puente (non-bridging oxygens, NOB).

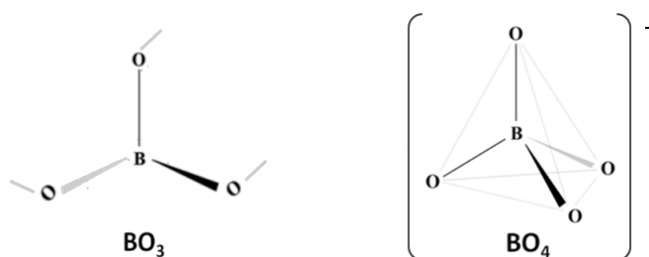


Figura 6.49 Representación gráfica de las unidades  $\text{BO}_3$  y  $\text{BO}_4$ .

Las unidades  $\text{BO}_4$  fueron ajustadas a un pico gaussiano y las unidades  $\text{BO}_3$  se simularon empleando dos bandas cuadrupolares de segundo orden empleando los parámetros de  $Q_{cc}$  (constante cuadrupolar de acoplamiento) y  $\eta$  (constante de asimetría) resumidas en el procedimiento experimental (capítulo 3).

La Figura 6.50 muestra el ajuste obtenido empleando el programa dmfit [26] para el vidrio y el vitrocerámico con 1500 h de tratamiento térmico para la composición 7.5B(Ba), donde se observa un gran aumento de la intensidad de la banda correspondiente a las unidades  $\text{BO}_4$ . Una vez ajustados todos los espectros para esta composición se han obtenido los porcentajes relativos de cada unidad de boro, viendo así la evolución de las unidades con el tiempo de tratamiento térmico, los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 6.17.

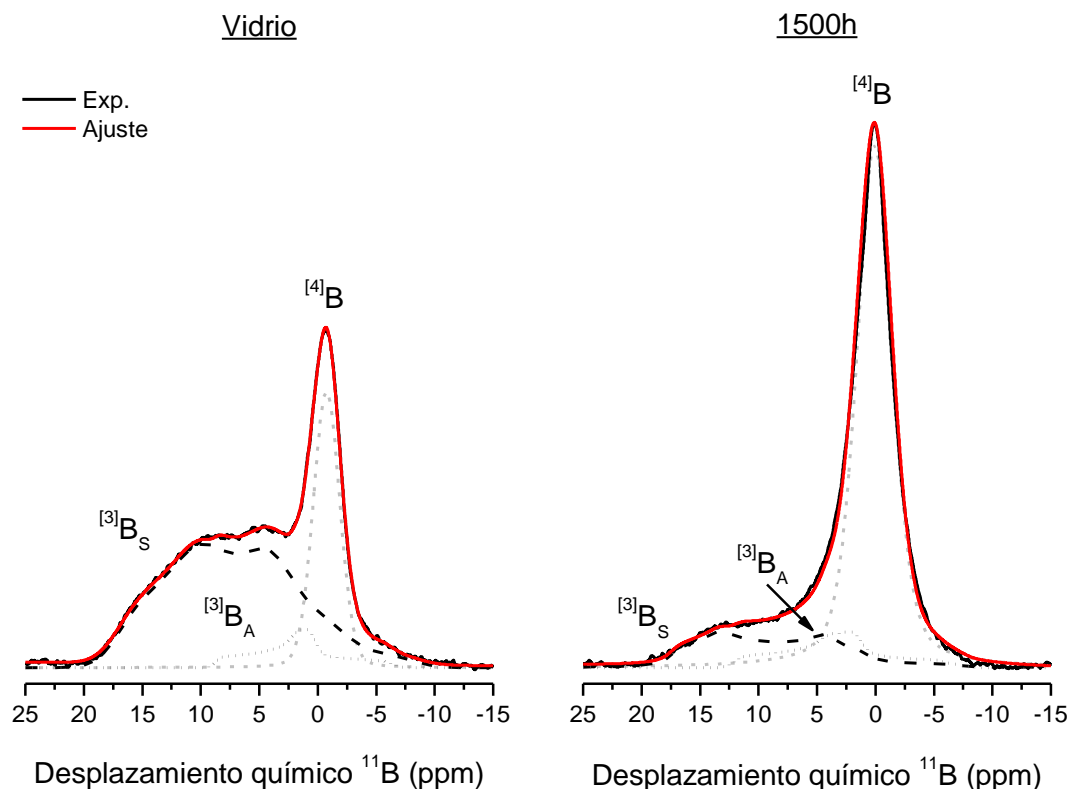


Figura 6.50 Espectros experimentales de RMN-MAS de  $^{11}\text{B}$  para el vidrio y el vitrocerámico con 1500h de tratamiento térmico a  $800^\circ\text{C}$  y su ajuste empleando el software dmfit [26] para la composición 7.5B(Ba). Línea negra continua experimental, línea roja simulación, línea ---- unidades  $^{[3]}\text{B}_\text{S}$ , línea ..... unidades  $^{[3]}\text{B}_\text{A}$  y línea — — unidades  $^{[4]}\text{B}$ .

Tabla 6.17 Cuantificación relativa y desplazamientos isotrópicos de los grupos  $\text{BO}_3$  y  $\text{BO}_4$  para la composición 7.5B(Ba).

Muestra	$^{[3]}\text{B}_\text{S}$		$^{[3]}\text{B}_\text{A}$		$^{[4]}\text{B}$		$\text{BO}_4/\text{BO}_3$
	%	$\delta_{\text{ISO}}$ (ppm)	%	$\delta_{\text{ISO}}$ (ppm)	%	$\delta_{\text{ISO}}$ (ppm)	%
Vidrio	64	18	8	9	28	-1	0.38
24h	43	19	15	12	42	0	0.73
100h	23	19	12	12	66	0	1.91
300h	16	19	11	12	73	0	2.71
800h	16	19	10	12	74	0	2.81
1500h	16	19	10	12	74	0	2.90

La deconvolución de los espectros muestra que el boro se encuentra mayoritariamente en unidades  $\text{BO}_3$  simétricas en el vidrio base. A medida que el vidrio es tratado térmicamente se produce una transformación de las unidades  $\text{BO}_3$  en unidades  $\text{BO}_4$  debido a la mayor estabilidad de estas últimas. La transformación de estas unidades ocurre de manera progresiva

con el aumento del tiempo de tratamiento térmico, provocando un gran aumento de la relación  $\text{BO}_4/\text{BO}_3$  pasando de 0.38 en el vidrio base a 2.90 en el vitrocerámico con 1500 h de tratamiento térmico.

En la composición 7.5B(Ba) se observó por DRX la cristalización de una fase cristalina con boro a las 800 h de tratamiento térmico (Figura 6.31). En cambio, en los espectros de RMN sólo se observan resonancias características procedentes del boro en fase vítrea, debido a la utilización de un tiempo de relajación de 3s. Los tiempos de relajación empleados son insuficientes para la observación de las resonancias de las fases cristalinas de boro, pudiendo estas quedar solapadas por las bandas del boro vítreo.

Se realizó el mismo estudio para la composición 10B(Sr), la Figura 6.51 muestra la evolución de la resonancia de  $^{11}\text{B}$  en función de la duración del tratamiento térmico a  $800^\circ\text{C}$  para esta composición. De nuevo se observa un ligero desplazamiento de la banda centrada entre 0 y -1 ppm desde el vidrio base al vitrocerámico con 24 h de tratamiento térmico aunque este desplazamiento sigue sin ser significativo, posteriormente no se observa desplazamiento adicional hasta las 1500 h.

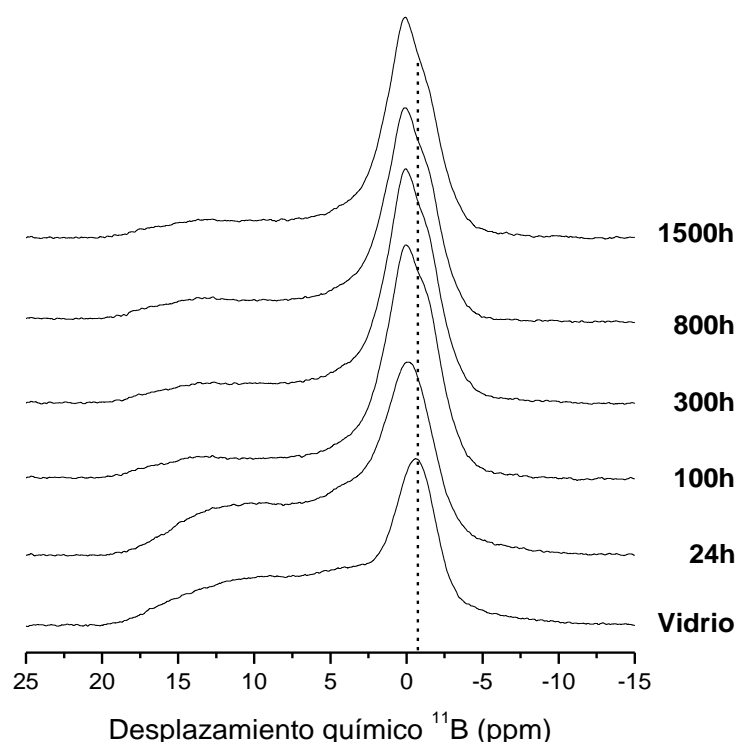


Figura 6.51 Evolución de los espectros de RMN-MAS de  $^{11}\text{B}$  con el tiempo de tratamiento térmico a  $800^\circ\text{C}$  para la composición 10B(Sr).



Los espectros del vidrio y del vitrocerámico con 24h de esta composición están compuestos por 3 bandas de resonancia, una banda estrecha centrada a  $\sim -1$  ppm que corresponde a unidades  $\text{BO}_4$  y dos bandas anchas en torno a  $\sim 12$  ppm que corresponden a unidades triangulares  $\text{BO}_3$  simétricas y asimétricas. A las 100h la banda estrecha correspondiente a las unidades  $\text{BO}_4$  se desdobra y aparece una nueva resonancia en torno a  $\sim -2$  ppm asociada también a unidades  $\text{BO}_4$  con un entorno químico distinto a las primeras [27–31]. Este desdoblamiento de la banda correspondiente a las unidades  $\text{BO}_4$  coincide con la aparición de la fase cristalina de boro que se observó mediante DRX (Figura 6.36 y Figura 6.37), a pesar de esta coincidencia este desdoblamiento no se puede asociar directamente a la aparición de la fase cristalina ya que como se ha explicado anteriormente al emplear un tiempo de relajación de 3s estamos viendo señales del vidrio remanente presente en el vitrocerámico pudiendo quedar solapadas las señales de la fase cristalina de boro.

La Figura 6.52 muestra el ajuste obtenido para el vidrio y el vitrocerámico con 1500 h de tratamiento térmico para la composición 10B(Sr).

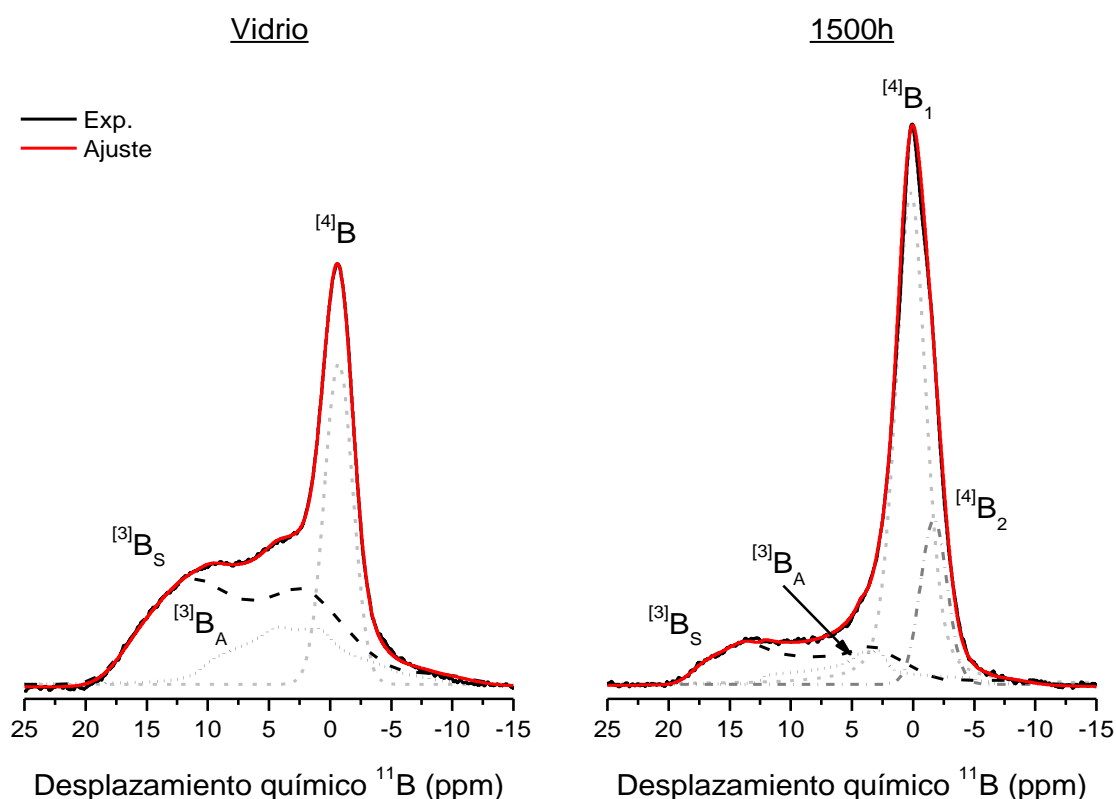


Figura 6.52 Espectros experimentales de RMN-MAS de  $^{11}\text{B}$  para el vidrio y el vitrocerámico con 1500h de tratamiento térmico a  $800^\circ\text{C}$  y su ajuste empleando el software dmfit [26] para la composición 10B(Sr).

Línea negra continua experimental, línea roja simulación, línea --- unidades  $^{[3]}\text{B}_\text{S}$ , línea ..... unidades  $^{[3]}\text{B}_\text{A}$ , línea —·— unidades  $^{[4]}\text{B}_1$  y línea - - - - unidades  $^{[4]}\text{B}_2$ .

Nuevamente se observa un gran aumento de intensidad en la banda correspondiente a las unidades  $\text{BO}_4$ . Una vez ajustados todos los espectros para esta composición se han obtenido los % relativos de cada unidad de boro, viendo así la evolución de las unidades con el tiempo de tratamiento térmico, los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 6.18.

La deconvolución de los espectros muestra que el boro se encuentra mayoritariamente en unidades  $\text{BO}_3$  simétricas en el vidrio base y también en el vitrocerámico de 24 h. Igual que en la composición anterior, a medida que el vidrio es tratado térmicamente se produce una transformación de las unidades  $\text{BO}_3$  a unidades  $\text{BO}_4$  debido a la mayor estabilidad de estas últimas. La transformación de estas unidades ocurre de manera progresiva con el aumento del tiempo de tratamiento térmico, provocando un gran aumento de la relación  $\text{BO}_4/\text{BO}_3$  pasando de 0.37 en el vidrio base a 2.46 en el vitrocerámico con 1500 h de tratamiento térmico.

De acuerdo a la bibliografía encontrada [29] las dos bandas  $\text{BO}_4$  detectadas a partir de las 100h se asocian a diferente entorno químico:

- $\text{BO}_4(1)$  centrada a  $\sim 0$  ppm se asocia a unidades  $\text{BO}_4$  con sus oxígenos coordinados a 1 boro y 3 silicios.
- $\text{BO}_4(2)$  centrada a  $\sim -2$  ppm se asocia a unidades  $\text{BO}_4$  con sus oxígenos coordinados a 4 silicios.

*Tabla 6.18 Cuantificación relativa y desplazamientos isotrópicos de  $\text{BO}_3$  y  $\text{BO}_4$  para la composición 10B(Sr).*

Muestra	$^{[3]}\text{B}_\text{S}$		$^{[3]}\text{B}_\text{A}$		$^{[4]}\text{B}_1$		$^{[4]}\text{B}_2$		$\text{BO}_4/\text{BO}_3$
	%	$\delta_{\text{ISO}}$ (ppm)	%	$\delta_{\text{ISO}}$ (ppm)	%	$\delta_{\text{ISO}}$ (ppm)	%	$\delta_{\text{ISO}}$ (ppm)	%
Vidrio	52	19	20	11	27	-1	-	-	0.37
24h	45	19	21	11	34	0	-	-	0.51
100h	22	20	8	12	51	0	18	-2	2.26
300h	22	20	9	12	52	0	17	-2	2.29
800h	21	20	9	12	56	0	15	-2	2.35
1500h	20	20	9	12	57	0	15	-2	2.46

En resumen, las dos composiciones vítreas estudiadas están formadas por una mezcla de dos tipos de unidades  $\text{BO}_3$  y un tipo de unidades  $\text{BO}_4$ . Las dos composiciones siguen la misma tendencia con el tiempo de tratamiento térmico, las unidades  $\text{BO}_3$  se transforman en unidades  $\text{BO}_4$  sufriendo un gran aumento de intensidad la banda correspondiente a estas unidades. En la composición de estroncio se observa la aparición de una nueva banda  $\text{BO}_4$  con distinto entorno químico a la primera.

### 6.13 Conductividad eléctrica

Para la determinación de la conductividad de estos materiales se ha empleado la espectroscopía de impedancia compleja (EIC). La Figura 6.53 muestra la dependencia de la conductividad con la temperatura de vitrocerámicos con 100h de envejecimiento térmico para las dos composiciones estudiadas. La influencia de la temperatura sobre la conductividad se estudió entre 575 - 800°C (a intervalos de 25°C) en tres atmósferas distintas: Aire, H<sub>2</sub> seco y húmedo.

La conductividad en este tipo de materiales es predominantemente iónica [32]. Como se observa en la Figura 6.53 la dependencia de la conductividad con la temperatura es mayor para la composición de bario ya que la pendiente de las rectas es mayor que las de la composición de estroncio, esto implica que la conductividad aumentará más rápido a medida que aumenta la temperatura en esta composición.

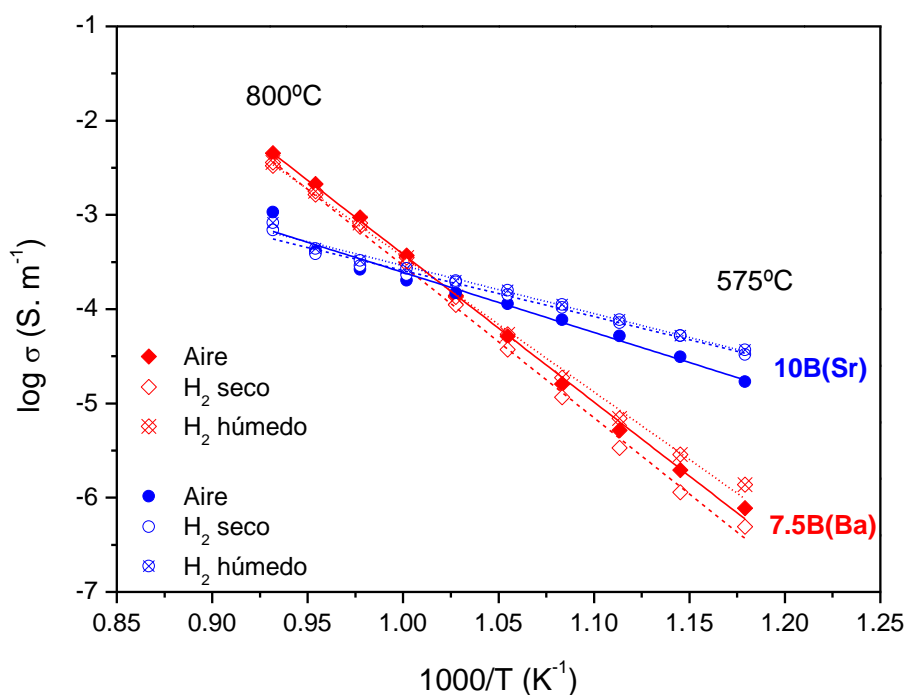


Figura 6.53 Conductividad de los vitrocerámicos estudiados entre 575 y 800°C medida en: Aire, H<sub>2</sub> seco y H<sub>2</sub> húmedo.

La composición 7.5B(Ba) presenta conductividades menores a baja temperatura (575-675°C) entre  $7.76 \cdot 10^{-7} - 5.16 \cdot 10^{-5}$  S/m (aire), en cambio la composición 10B(Sr) presenta conductividades entre  $1.70 \cdot 10^{-5} - 1.13 \cdot 10^{-4}$  S/m (aire) en el mismo rango de temperaturas y

para la misma atmósfera. Estos bajos valores de conductividad confirman el comportamiento aislante de estos materiales a alta temperatura.

A mayor temperatura (800-700°C) el comportamiento se invierte y es la composición de estroncio la que muestra valores de conductividad menores. En aire a 750°C los vitrocerámicos muestran conductividades de  $2.64 \cdot 10^{-4}$  y  $9.38 \cdot 10^{-4}$  S/m para 10B(Sr) y 7.5B(Ba), respectivamente.

De acuerdo a los requisitos de conductividad que deben presentar estos materiales [33–35], los valores de conductividad deben ser  $\leq 10^{-3}$  S/m a alta temperatura, por lo que la composición de bario no cumple los requisitos de resistencia por encima de los 750°C. La composición de estroncio en cambio cumple estos requisitos en todo el rango de temperaturas y atmósferas estudiadas, por lo que esta composición parece más adecuada de acuerdo a los requisitos de resistencia eléctrica de los sellos.

Los valores de conductividad obtenidos en atmósfera de H<sub>2</sub> seco y húmedo, muestran valores muy similares a alta temperatura en ambas composiciones. Para el vitrocerámico de la composición 10B(Sr) las conductividades en H<sub>2</sub> a baja temperatura son ligeramente superiores a la conductividades en aire. En la composición 7.5B(Ba) a baja temperatura las conductividades en H<sub>2</sub> seco y húmedo muestran valores menores y mayores que en aire, respectivamente.

A partir de las medidas de conductividad realizadas se han calculado las energías de activación de la conductividad en todas las atmósferas estudiadas, los valores obtenidos se resumen en la Tabla 6.19.

*Tabla 6.19 Energía de activación de la conductividad calculada a partir de las medidas de conductividad de la Figura 6.53.*

Composición	E <sub>a</sub> (eV- KJ/mol)					
	Aire		H <sub>2</sub> seco		H <sub>2</sub> húmedo	
7.5B(Ba)	3.19 ± 0.05	308 ± 5	3.29 ± 0.06	317 ± 5	2.93 ± 0.06	282 ± 6
10B(Sr)	1.35 ± 0.08	130 ± 7	1.05 ± 0.04	102 ± 4	1.09 ± 0.04	105 ± 4

Los valores obtenidos de energía de activación calculados son similares en las tres atmósferas empleadas para cada composición lo que indica que el mecanismo de conducción no cambia con la atmósfera. La sustitución total de BaO por SrO provoca una disminución de la energía de activación en ~ 66 %, obteniéndose energías de activación entre 3.19-2.93 eV y entre 1.35-1.05

eV para las composiciones 7.5B(Ba) y 10B(Sr), respectivamente. El valor más alto de energía de activación fue obtenido en H<sub>2</sub> seco para la composición de bario y en aire para la de estroncio.

*Tabla 6.20 Energías de activación de la conducción para el sistema con BaO en función del contenido en B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (% mol).*

Composición	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( % mol)	E <sub>a</sub> (eV- KJ/mol) Aire
55(Ba) [32]	0	1.48 – 143
7.5B(Ba)	7.5	3.19 – 308
15B(Ba)	15	3.23 – 312

Si comparamos las energías de activación obtenidas en el capítulo 5 para la composición 15B(Ba) y la composición sin boro (55(Ba) [32]), se observa que la energía de activación aumenta con el contenido en óxido de boro. Obteniéndose energías de activación de aproximadamente el doble cuando se sustituye un 7.5 % molar de SiO<sub>2</sub> por B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La composición 15B(Ba) muestra valores ligeramente superiores a los obtenidos para la composición 7.5B(Ba). Esto está de acuerdo con una mayor variación de la viscosidad con la temperatura al aumentar el contenido en óxido de boro.

#### 6.14 Conclusiones

A lo largo de este capítulo se ha realizado una completa caracterización de las composiciones seleccionadas que ha comprendido caracterización química, térmica, estructural y micro-estructural. Además se han determinado algunas propiedades clave como la dilatación, la viscosidad y la conductividad de los vitrocerámicos.

Mediante análisis químico se ha demostrado que no se produce volatilización de óxido de boro durante el proceso de calcinación y fusión de los vidrios. Las curvas de viscosidad obtenidas demuestran que las composiciones seleccionadas presentan una adecuada viscosidad entre 10<sup>4</sup>-10<sup>7</sup> dPa.s a las típicas temperaturas de sellado (800-950°C), lo que proporcionará un mojado adecuado de los sustratos a sellar y con ello se favorecerá la obtención de una buena unión. Para el sellado de estas composiciones se requiere aplicar una energía de activación del flujo viscoso entre 400 y 600 KJ/mol (800-950°C). Además se demostró que la fragilidad cinética (m) de los vidrios estudiados es similar entre ellos con valores de 38 y 43 para la composición 7.5B(Ba) y 10B(Sr), respectivamente. A su vez estos valores son similares al del vidrio de ventana que tiene un valor de 38. La composición vítrea 10B(Sr) presenta valores de

fragilidad cinética y de  $R_D$  ligeramente superiores a los del vidrio 7.5(Ba) con valores de  $R_D$  de 3.9 y 3.5, respectivamente.

Una vez elegidos los tamaños de partícula óptimos y las temperaturas de tratamiento térmico para cada composición, se realizaron estudios de sinterización y densificación de las muestras empleando distintas velocidades de calentamiento, seleccionándose la velocidad de calentamiento adecuada para la preparación de los vitrocerámicos (5°C/min), empleando esta velocidad se obtuvieron densidades relativas muy altas cercanas a la teórica (~ 0.99).

Ambas composiciones presentan el mismo mecanismo de cristalización superficial, que es independiente de los tamaños de partícula estudiados. El vidrio 10B(Sr) muestra una tendencia ligeramente menor a la cristalización, presentando energías de activación superiores a la composición 7.5B(Ba) entre 540-300 KJ/mol, mientras que la composición de bario presenta energías de activación en torno a 350 KJ/mol.

Los vitrocerámicos obtenidos tras la optimización de los tamaños de partícula y velocidad de calentamiento de ambas composiciones presentan densidades relativas entre 0.99 - 0.98 y contracciones en volumen entre 35-39 %, observándose un ligero aumento de la porosidad con el tiempo de tratamiento térmico. Estas excelentes densificaciones favorecerán unas adecuadas propiedades de estanqueidad de los sellos.

El estudio de los diagramas ternarios y la elaboración de los diagramas cuaternarios de los sistemas fue clave para la interpretación de los complejos difractogramas obtenidos. El estudio de la cinética de cristalización reveló una velocidad de cristalización mayor para los tamaños finos, pero no se observó la precipitación de ninguna fase adicional empleando distinto tamaño de partícula en ninguna de las dos composiciones estudiadas. El estudio de la evolución de las fases cristalinas con el tiempo de tratamiento térmico demostró una estabilización de las fases mayoritarias tras las 100h en ambas composiciones. Solo se pudo realizar cuantificación de las fases cristalinas para el vitrocerámico de 24h de la composición 7.5B(Ba), presentando este un porcentaje de fase vítrea en torno al 26%. Las fases cristalinas predominantes en cada composición tras 1500h de tratamiento térmico fueron:  $BaSi_2O_5$  ( $BS_2$ ),  $BaMg_2Si_2O_7$  ( $BM_2S_2$ ),  $Ba_5Si_8O_{21}$  ( $B_5S_8$ ),  $Ba_2Si_3O_8$  ( $B_2S_3$ ) y  $Ba_3B_6Si_2O_{16}$  ( $B_3B_6S_2$ ) para la composición 7.5B(Ba) y  $SrMgSi_2O_6$  ( $SMS_2$ ),  $SiO_2$ ,  $SrSiO_3$  ( $SS$ ) y  $SrB_2Si_2O_8$  ( $SB_2S_2$ ) para la composición 10B(Sr).

La microestructura de los vitrocerámicos investigada hasta las 1500h revela un bajo grado de cristalización para el vitrocerámico de 10B(Sr) con 24h de tratamiento y alto para la el mismo tratamiento en la composición 7.5B(Ba). La evolución del CTE con el grado de cristalización se

mantuvo entre  $9-12 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , siendo estos valores adecuados para el sellado del interconector y el electrolito. Para la composición de estroncio esta propiedad casi no cambió y se mantuvo en valores similares a los del vidrio original hasta las 1500h. En la composición de bario se produce un aumento del CTE a cortos tiempos de tratamiento térmico pero a las 300h este valor se estabiliza y se mantiene muy similar al del vidrio base hasta las 1500h.

La viscosidad de los vitrocerámicos mostró valores superiores a  $\log \eta = 9 \text{ dPa.s}$ , de acuerdo a los requerimientos de viscosidad a la temperatura de operación de la pila. La composición 7.5B(Ba) se comporta como un vidrio de cristalización rápida adquiriendo una alta viscosidad tras sólo 1h de tratamiento térmico. En cambio, en el vidrio de estroncio la cristalización es más lenta y se requiere un tiempo adicional entre 24 y 30h para adquirir los requerimientos de viscosidad adecuados.

El estudio estructural del óxido de boro por RMN  $^{11}\text{B}$  reveló que las dos composiciones vítreas están formadas por una mezcla de dos tipos de unidades  $\text{BO}_3$  y un tipo de unidades  $\text{BO}_4$ . Con el aumento del tiempo de tratamiento térmico se produce una transformación de las unidades  $\text{BO}_3$  en unidades  $\text{BO}_4$ . En la composición de estroncio además se observa la aparición de una nueva banda  $\text{BO}_4$  con distinto entorno químico a la primera a las 100h. No fue posible la detección de picos procedente de las fases cristalinas de boro debido a las condiciones experimentales empleadas.

Los vitrocerámicos con 100h de tratamiento térmico de las dos composiciones presentan buenas propiedades aislantes a alta temperatura, cumpliendo ambas con los requerimientos de conductividad a  $750^\circ\text{C}$ . La composición de bario presenta mayor dependencia de la conductividad con la temperatura y no cumple los requerimientos de conductividad por encima de  $750^\circ\text{C}$ . En cambio, la composición de estroncio cumple con estos requerimientos en todo el intervalo de temperaturas estudiado  $575-800^\circ\text{C}$ . Las energías de activación de la conductividad son sensiblemente menores para la composición 10B(Sr).

### 6.15 Referencias

- [1] P. Geasse, Development of crystallizing glass sealants for high temperature planar solid oxide fuel cells, RWT Aachen, 2003.
- [2] J.C. Mauro, Y. Yue, A.J. Ellison, P.K. Gupta, D.C. Allan, Viscosity of glass-forming liquids., Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. 106 (2009) 19780–19784. doi:10.1073/pnas.0911705106.

- [3] J.M. Fernández Navarro, *El vidrio*, Editorial CSIC, Madrid, 2003.
- [4] M.P. Garric, *Química general*, Reverté, 1979.
- [5] R.H. Doremus, Viscosity of silica, *J. Appl. Phys.* 92 (2002) 7619–7629. doi:10.1063/1.1515132.
- [6] R. Doremus, Melt viscosities of silicate glasses, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 82 (2003) 59–63.
- [7] M.I. Ojovan, W.E. Lee, Fragility of oxide melts as a thermodynamic parameter, *Phys. Chem. Glas.* 46 (2005) 7–11.
- [8] M.I. Ojovan, Viscous flow and the viscosity of melts and glasses, *Phys. Chem. Glas. Eur. J. Glas. Sci. Technol. Part B.* 53 (2012) 143–150.
- [9] I. Avramov, Viscosity in disordered media, *J. Non. Cryst. Solids.* 351 (2005) 3163–3173. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2005.08.021.
- [10] C. Lara, *Sellos vitrocerámicos del sistema RO-BaO-SiO<sub>2</sub> (R=Mg, Zn) para pilas de combustible de óxido sólido (SOFC)*, Universidad Autónoma de Madrid, 2006.
- [11] B.A. Blanco, C. Blaess, S. Reinsch, D. Brauer, R. Müller, Sintering and Foaming of Barium and Calcium Silicate Glass Powders, (n.d.).
- [12] I.W. Donald, Crystallization kinetics of a lithium zinc silicate glass studied by DTA and DSC, *J. Non. Cryst. Solids.* 345-346 (2004) 120–126. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2004.08.007.
- [13] J.F. Argyle, F.A. Hummel, System BaO–MgO–SiO<sub>2</sub>; compatibility triangles. B=BaO; M=MgO; S=SiO<sub>2</sub>, *Glas. Ind.* 46 (1965) 710–718.
- [14] E.M. Levin, G.M. Ugrinic, The System Barium Oxide- Boric Oxide- Silica, *J. Res. Natl. Bur. Stand.* (1934). 51 (1953) 37–56.
- [15] K. Ghanbari-ahari, N.H. Brett, Phase Equilibria And Microstructure In The System Zirconia-Magnesia-Si Licastrontia Part 1 The Ternary Systems Zirconia-Silica-Strontia And Zirconia-Magnesia-Silica, *Br. Ceram. Trans.* 87 (1988) 27–32.
- [16] R. Baylor, J.J. Brown, Subsolidus Phase Equilibria in the System SrO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, *J. Am. Ceram. Soc.* 59 (1976) 21–23.



- [17] M. Kerstan, C. Rüssel, Barium silicates as high thermal expansion seals for solid oxide fuel cells studied by high-temperature X-ray diffraction (HT-XRD), *J. Power Sources*. 196 (2011) 7578–7584. doi:10.1016/j.jpowsour.2011.04.035.
- [18] C.-H. Park, Y.-N. Choi, Crystal structure of BaMg<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> and Eu<sup>2+</sup> luminescence, *J. Solid State Chem.* 182 (2009) 1884–1888. doi:10.1016/j.jssc.2009.05.002.
- [19] M. Kerstan, M. Müller, C. Rüssel, Thermal expansion of Ba<sub>2</sub>ZnSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, BaZnSiO<sub>4</sub> and the solid solution series BaZn<sub>2-x</sub>MgxSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (0 ≤ x ≤ 2) studied by high-temperature X-ray diffraction and dilatometry, *J. Solid State Chem.* 188 (2012) 84–91. doi:10.1016/j.jssc.2012.01.055.
- [20] M. Krzhizhanovskaya, L. Gorelova, I. R. Bubnova, S. Filatov, Synthesis, crystal structure and thermal behavior of Ba<sub>3</sub>B<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>16</sub>, *Zeitschrift Für Krist. - Cryst. Mater.* 228 (2013) 544–549. doi:10.1524/zkri.2013.1643.
- [21] C. Thieme, C. Rüssel, Thermal expansion behavior of SrSiO<sub>3</sub> and Sr<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> determined by high-temperature X-ray diffraction and dilatometry, *J. Mater. Sci.* 50 (2015) 5533–5539. doi:10.1007/s10853-015-9100-3.
- [22] D. Skarmoutsos, F. Tietz, P. Nikolopoulos, Structure-Property Relationships of Ni/YSZ and Ni/(YSZ+ TiO<sub>2</sub>) Cermets, *Fuel Cells*. 1 (2001) 243–248. doi:10.1002/1615-6854(200112)1:3/4<243::AID-FUCE243>3.0.CO;2-Y.
- [23] ASTM C1351M. Standard Test Method for Measurement of Viscosity of Glass Between 104 Pa·s and 108 Pa·s by Viscous Compression of a Solid Right Cylinder, (2012).
- [24] R.E. Youngman, J.W. Zwanziger, Network Modification in Potassium Borate Glasses : Structural Studies with NMR and Raman Spectroscopies, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 16720–16728.
- [25] A.A. Reddy, D.U. Tulyaganov, A. Goel, M. Sardo, P. V. Wiper, M.J. Pascual, et al., Melilite glass–ceramic sealants for solid oxide fuel cells: effects of ZrO<sub>2</sub> additions assessed by microscopy, diffraction and solid-state NMR, *J. Mater. Chem. A*. 1 (2013) 6471. doi:10.1039/c3ta10789b.
- [26] D. Massiot, F. Fayon, M. Capron, I. King, S. Le Calvé, B. Alonso, et al., Modelling one- and two-dimensional solid-state NMR spectra, *Magn. Reson. Chem.* 40 (2002) 70–76. doi:10.1002/mrc.984.

- [27] P. Sengupta, K.K. Dey, R. Halder, T.G. Ajithkumar, G. Abraham, R.K. Mishra, et al., Vanadium in Borosilicate Glass, *J. Am. Ceram. Soc.* 98 (2015) 88–96. doi:10.1111/jace.13303.
- [28] M. Zeyer-Düsterer, L. Montagne, G. Palavit, C. Jäger, Combined  $^{17}\text{O}$  NMR and  $^{11}\text{B}$ - $^{31}\text{P}$  double resonance NMR studies of sodium borophosphate glasses., *Solid State Nucl. Magn. Reson.* 27 (2005) 50–64. doi:10.1016/j.ssnmr.2004.06.009.
- [29] L.S. Du, J.F. Stebbins, Site preference and Si/B mixing in mixed-alkali borosilicate glasses: A high-resolution B-11 and O-17 NMR study, *Chem. Mater.* 15 (2003) 3913–3921. doi:10.1021/cm034427r.
- [30] L. Du, J.F. Stebbins, Nature of Silicon-Boron Mixing in Sodium Borosilicate Glasses: A High-Resolution  $^{11}\text{B}$  and  $^{17}\text{O}$  NMR Study, *J. Phys. Chem. B.* 107 (2003) 10063–10076.
- [31] L.S. Du, J.F. Stebbins, Solid-state NMR study of metastable immiscibility in alkali borosilicate glasses, *J. Non. Cryst. Solids.* 315 (2003) 239–255. doi:10.1016/S0022-3093(02)01604-6.
- [32] M.J. Pascual, V.V. Kharton, E. Tsipis, A.A. Yaremchenko, C. Lara, A. Durán, et al., Transport properties of sealants for high-temperature electrochemical applications: RO–BaO–SiO<sub>2</sub> (R=Mg, Zn) glass–ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 26 (2006) 3315–3324. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2005.11.002.
- [33] M.K. Mahapatra, K. Lu, Glass-based seals for solid oxide fuel and electrolyzer cells – A review, *Mater. Sci. Eng. R Reports.* 67 (2010) 65–85. doi:10.1016/j.mser.2009.12.002.
- [34] K. Eichler, G. Solow, P. Otschik, W. Scha, BAS ( BaO . Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> . SiO<sub>2</sub> ) -glasses for High Temperature Applications, *J. Eur. Ceram. Soc.* 19 (1999) 1101–1104.
- [35] D.U. Tulyaganov, A.A. Reddy, V. V. Kharton, J.M.F. Ferreira, Aluminosilicate-based sealants for SOFCs and other electrochemical applications – A brief review, *J. Power Sources.* 242 (2013) 486–502. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.05.099.

## **CAPÍTULO 7**

---

### **Propiedades mecánicas**



## 7 Propiedades mecánicas

Las SOFC de configuración plana presentan requerimientos mecánicos adicionales derivados de su estructura plana y modular, así como de su uso en aplicaciones móviles. Debido a los altos requerimientos mecánicos que tienen este tipo de materiales ya explicados en el capítulo 2, a lo largo de este capítulo se han determinado diversas propiedades mecánicas, como son la dureza, el modulo elástico o módulo de Young, la resistencia a la flexión tanto a temperatura ambiente como a alta temperatura y la fluencia a compresión a alta temperatura. También se ha determinado el grado de fiabilidad de los datos de resistencia a la flexión mediante la distribución de Weibull. Por último, se ha evaluado también la capacidad de auto-curado de los materiales vitrocerámicos desarrollados.

### 7.1 Densificación y contracción

Para la determinación de las propiedades mecánicas se emplearon barras vitrocerámicas obtenidas a partir de polvo de vidrio prensado de acuerdo al procedimiento experimental descrito en el capítulo 3. Se midió la densidad en verde de las barras obtenidas para calcular la contracción y densificación de partida, los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 7.1.

Tabla 7.1 Densidades en verde de barras de polvo de vidrio.

Vitrocerámico	$\rho_{\text{verde}}$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho_{\text{r verde}}$	Longitud (mm)	Altura (mm)	Anchura (mm)
7.5B(Ba)	2.26 ± 0.04	0.62 ± 0.01	50.00 ± 0.01	4.44 ± 0.06	5.08 ± 0.01
10B(Sr)	1.98 ± 0.14	0.61 ± 0.04	50.00 ± 0.01	5.15 ± 0.09	5.04 ± 0.04

Se obtuvieron densidades relativas en verde similares para ambos vidrios, 0.62 y 0.61 para la composiciones 7.5B(Ba) y 10B(Sr), respectivamente. Las densificaciones obtenidas para las barras son ligeramente menores a las obtenidas para las pastillas presentadas en el capítulo 6 debido principalmente a la menor presión empleada durante el prensado de las mismas.

Una vez obtenidas las barras de polvo de vidrio, estas fueron tratadas a 800°C para la composición 7.5B(Ba) y a 750°C para la composición 10B(Sr) durante 24, 100 y 800 h. Tras los tratamientos térmicos se midió de nuevo la densidad y las dimensiones de las muestras para calcular la densificación respecto al vidrio base y la contracción en volumen, mostrándose los resultados obtenidos en la Tabla 7.2.

*Tabla 7.2 Evolución de la densificación y contracción de las barras vitrocerámicas con el tiempo de tratamiento térmico.*

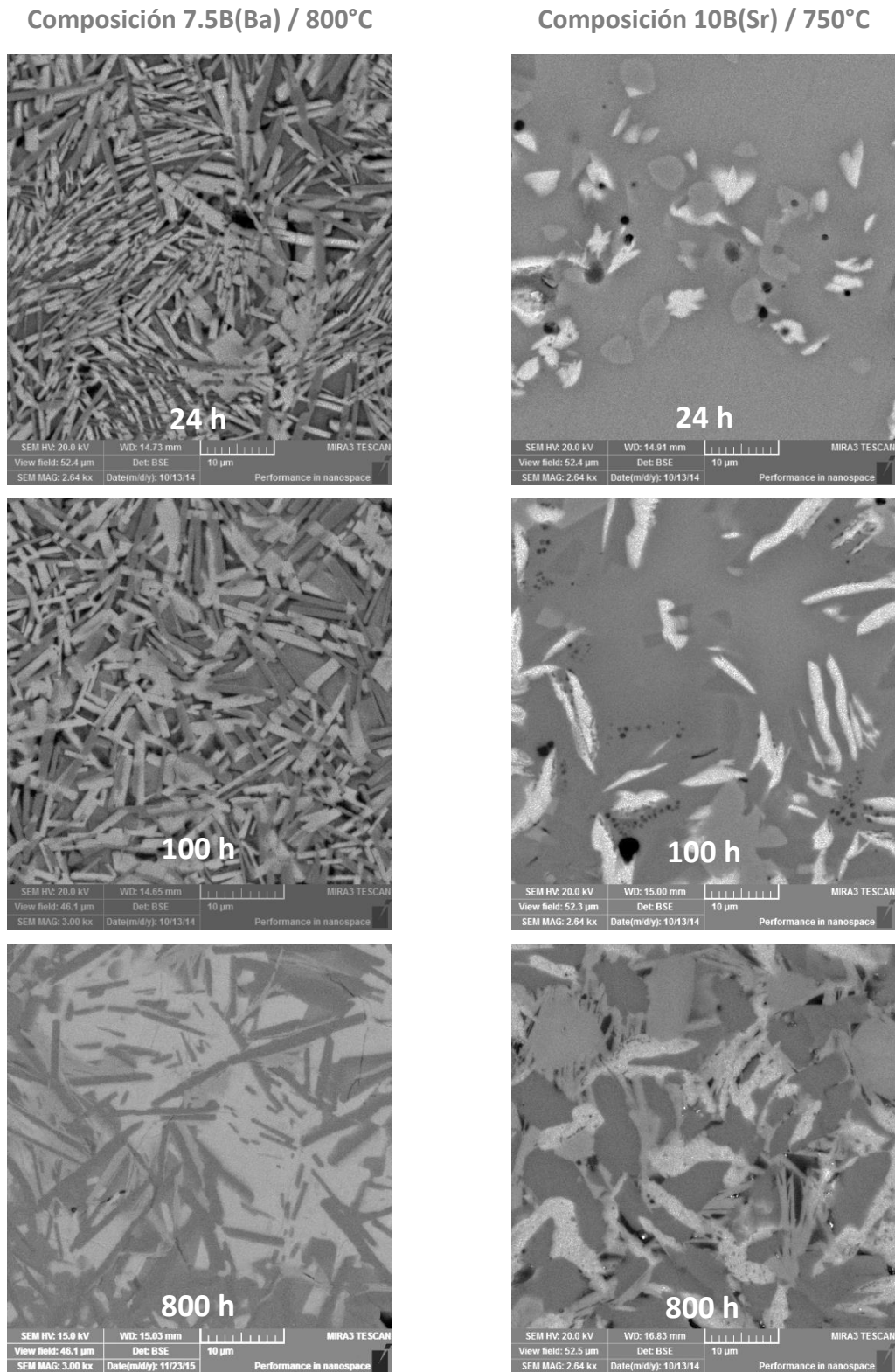
Composición	Vitrocerámico	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho_r$	Dimensiones (mm)	Contracción volumétrica (%)
7.5B(Ba)	24h-800°C	3.56 ± 0.02	0.98 ± 0.01	44 x 4 x 4	37 ± 3
	100h-800°C	3.51 ± 0.02	0.96 ± 0.01		
	800h-800°C	3.51 ± 0.04	0.96 ± 0.01		
10B(Sr)	24h-750°C	3.21 ± 0.02	0.99 ± 0.01	43 x 4 x 5	34 ± 3
	100h-750°C	3.17 ± 0.02	0.98 ± 0.01		
	800h-750°C	3.06 ± 0.02	0.95 ± 0.01		

De nuevo, al igual que en las pastillas cilíndricas obtenidas en el capítulo 6 las densificaciones obtenidas son muy altas y cercanas a la teórica tras 24 h de tratamiento térmico. A medida que aumenta el tiempo de tratamiento térmico disminuye ligeramente la densificación, presentándose una porosidad tras 800 h de envejecimiento del 4 y 5 % para las composiciones de bario y estroncio, respectivamente. Se observó una mayor contracción de volumen para la composición 7.5B(Ba). La densificación de las pastillas vitrocerámicas obtenidas en el capítulo 6 presenta mayores valores a 800 h respecto a las barras, esto se explica debido a las mayores dimensiones de las barras lo que puede ocasionar diferencias locales en las densificaciones.

## 7.2 Microestructura y análisis microestructural

Se ha realizado un completo estudio de la evolución de las microestructuras de los materiales con el tiempo de envejecimiento térmico mediante microscopía electrónica de barrido con emisión de campo (FESEM). Con el objetivo de estudiar la evolución de la composición química de las fases también se han realizado análisis elementales mediante EDX tanto de manera puntual como en un área determinada para elaborar un mapa composicional o mapeo.

La evolución de la microestructura de los vitrocerámicos con el tiempo de tratamiento térmico se muestra en la Figura 7.1, a la izquierda los resultados para la composición 7.5B(Ba) y a la derecha para la composición 10B(Sr).



*Figura 7.1 Micrografías MEB (electrones retro-dispersados) de la evolución de la microestructura con el tiempo de tratamiento térmico para la composición 7.5B(Ba) (izquierda) y 10B(Sr) (derecha).*

La composición de bario muestra un alto grado de cristalización tras 24 h de tratamiento térmico si la comparamos con la composición de estroncio con el mismo tiempo de

tratamiento térmico. La composición de estroncio presenta un porcentaje mayor de fase vítrea respecto al vitrocerámico de bario en todos los tratamientos térmicos estudiados, observándose claramente la fase vítrea remanente en las micrografías de los vitrocerámicos con 24 y 100 h de tratamiento térmico de dicha composición. Los cristales de la composición 7.5B(Ba) presentan forma acicular y también forma de placas alargadas y en general son de menor tamaño que los de la composición 10B(Sr), el tamaño de los cristales aumenta a medida que aumenta el tiempo de tratamiento térmico en ambas composiciones llegando a tamaño en torno a 10  $\mu\text{m}$  a las 800 h de envejecimiento térmico.

Tras 800 h de envejecimiento térmico las microestructuras de ambos vitrocerámicos muestran una microestructura menos definida y más compleja, los cristales se entrecruzan y la diferenciación de los mismos se hace más difícil.

La Figura 7.2, la Figura 7.3 y la Figura 7.4 muestran los resultados obtenidos para los vitrocerámicos de la composición 7.5B(Ba) con 24, 100 y 800 h de tratamiento térmico a 800°C, respectivamente. Para comparar adecuadamente los datos obtenidos por EDX hay que recordar la composición inicial del vidrio de partida: 47.5  $\text{SiO}_2$  - 27  $\text{BaO}$  - 18  $\text{MgO}$  - 7.5  $\text{B}_2\text{O}_3$  (% mol). Cabe destacar que la determinación de boro mediante EDX es complicada debido a que este átomo es ligero, por lo que las cuantificaciones de boro no tendrán la misma fiabilidad que las de otros elementos.

El análisis puntual del vitrocerámico de bario con 24 h de envejecimiento térmico (Figura 7.2) muestra la presencia de 3 fases. La primera fase identificada es la que posee un contraste más claro y forma rectangular correspondiente a los espectros 1 y 2, esta fase corresponde a un silicato de bario que de acuerdo a las fases observadas previamente por DRX en el capítulo 7 se ha atribuido a la fase:  $\text{BaSi}_2\text{O}_5$ . La otra fase cristalina presente con un contraste más oscuro y forma alargada en forma de aguja correspondiente a los espectros 3, 4 y 5, se ha identificado como la fase cristalina:  $\text{BaMg}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , presente también en el difractograma de este vitrocerámico.

Los espectros 6, 7 y 8 corresponden a la fase vítrea sin cristalizar que presenta un enriquecimiento en boro respecto a la composición inicial del vidrio de partida, este enriquecimiento concuerda con lo observado mediante DRX y refinamiento Rietveld del difractograma del vitrocerámico con 24 h de tratamiento térmico que no mostró presencia de ninguna fase cristalina de boro.



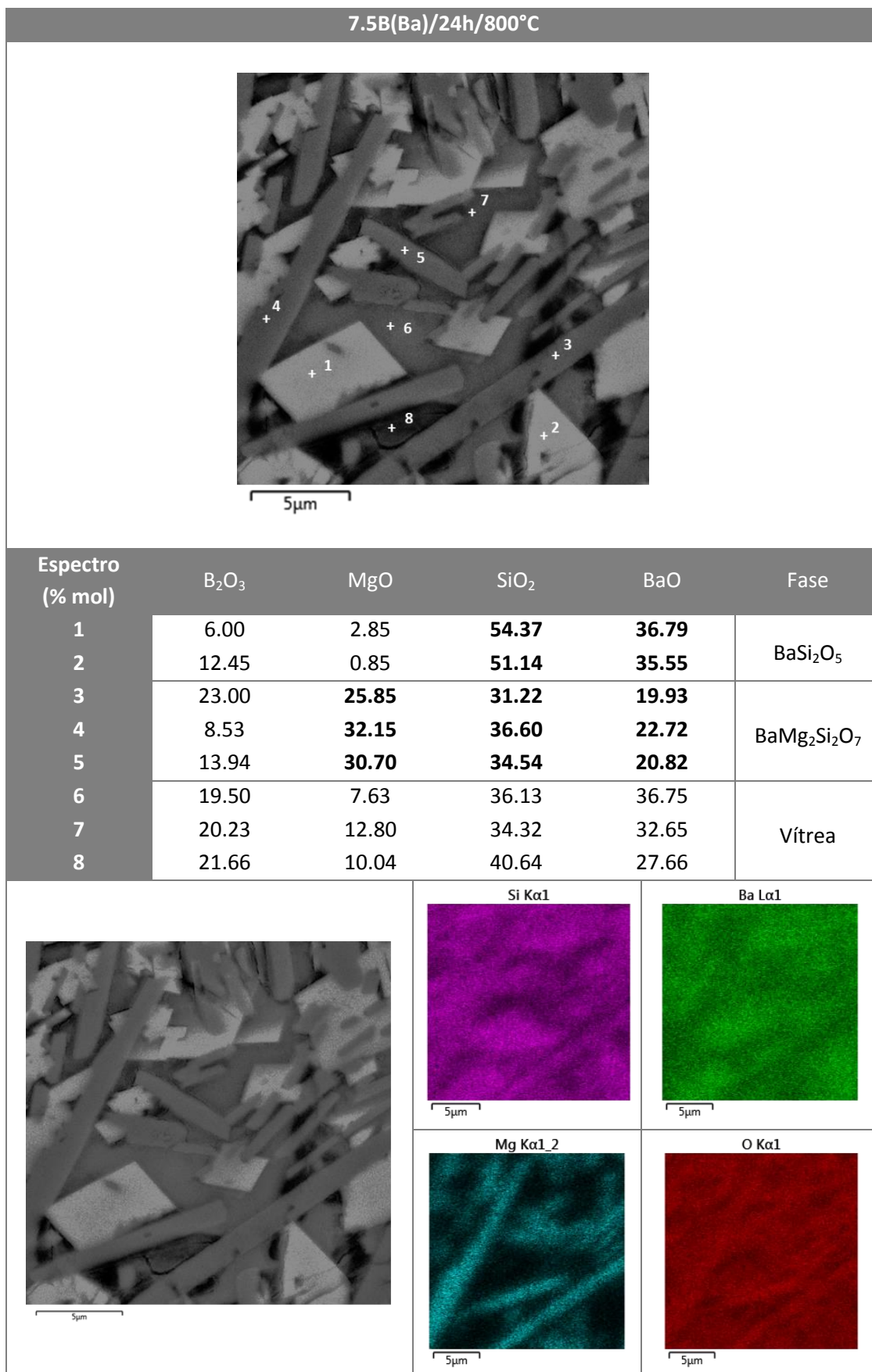
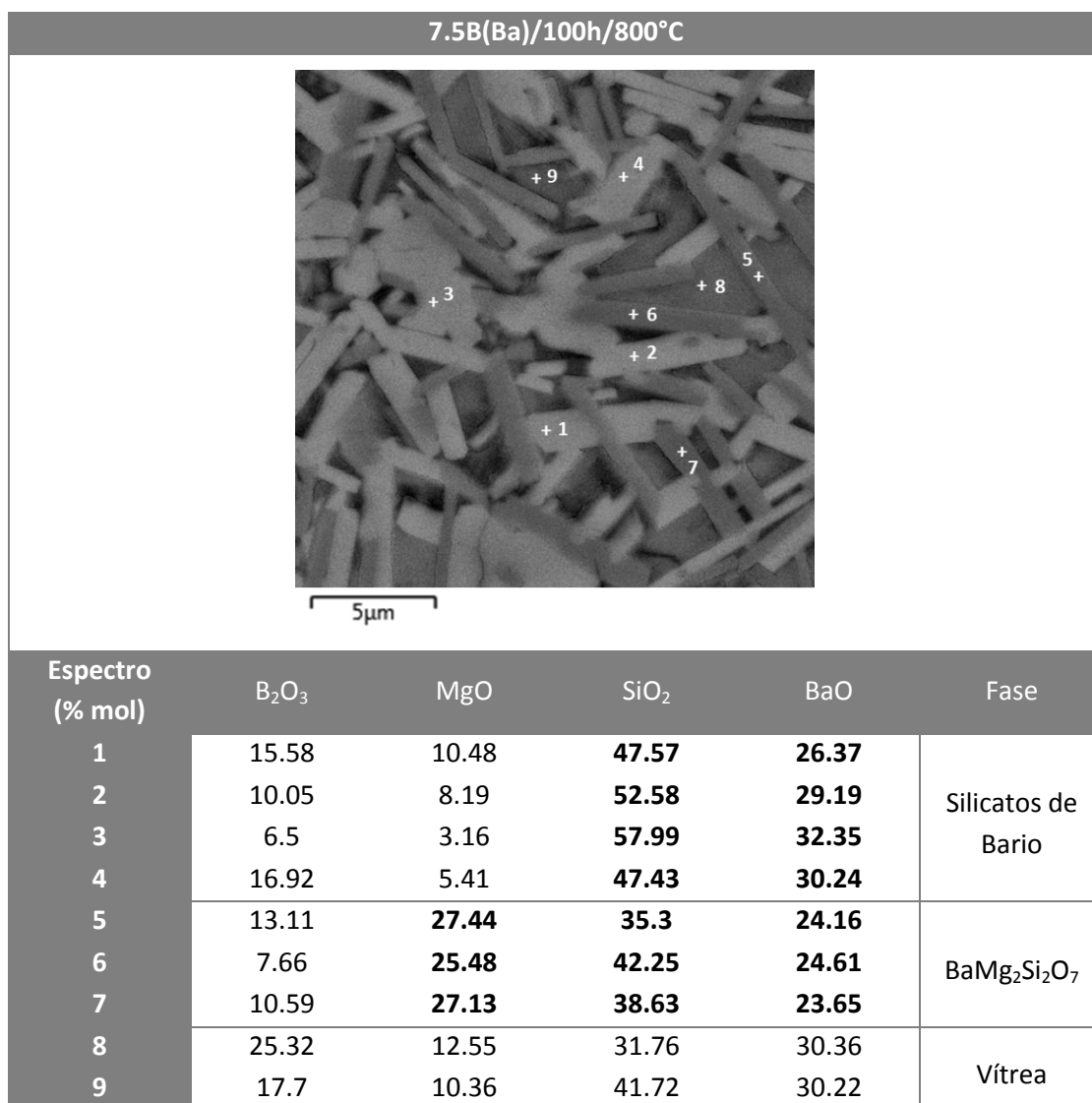
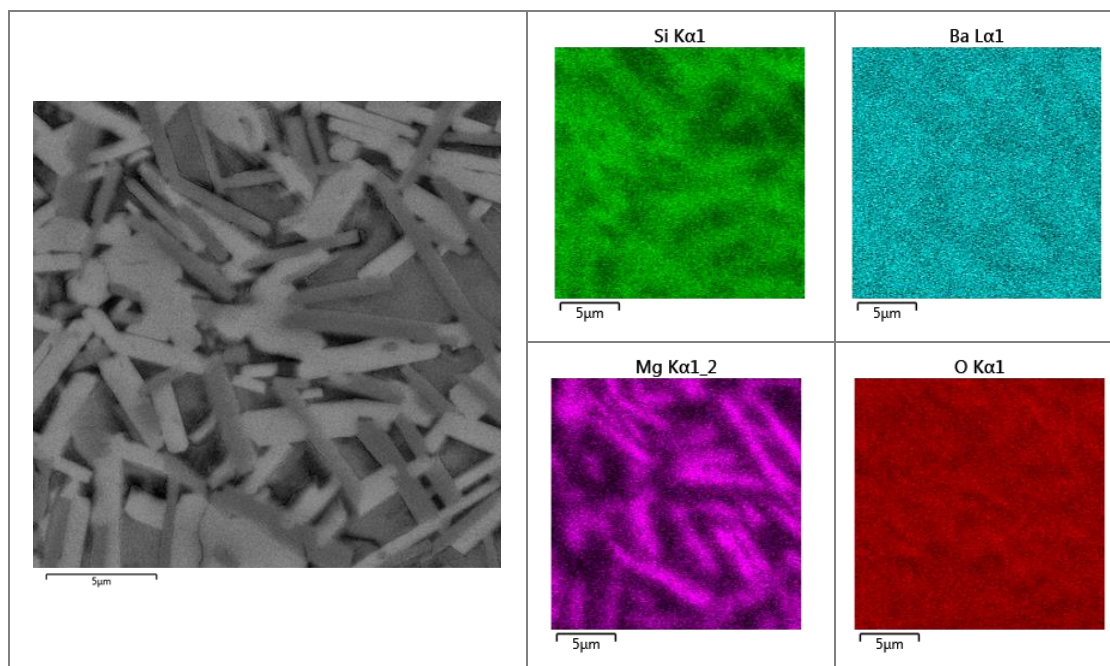


Figura 7.2 Análisis elemental puntual y por mapeo de área de EDX para la composición 7.5B(Ba) con 24h de envejecimiento térmico a 800°C.

El mapeo elemental obtenido confirma lo observado previamente mediante análisis puntual. El oxígeno se encuentra distribuido en toda el área estudiada, el silicio y el bario muestran una concentración ligeramente mayor en los cristales de la fase identificada como  $\text{BaSi}_2\text{O}_5$ . Pero es el magnesio el que muestra una mayor localización, presentando zonas con alta concentración de este elemento que corresponden con los cristales identificados con la fase  $\text{BaMg}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ .

El vitrocerámico con 100 h (Figura 7.3) de envejecimiento muestra también la presencia de 3 fases bien diferenciadas.



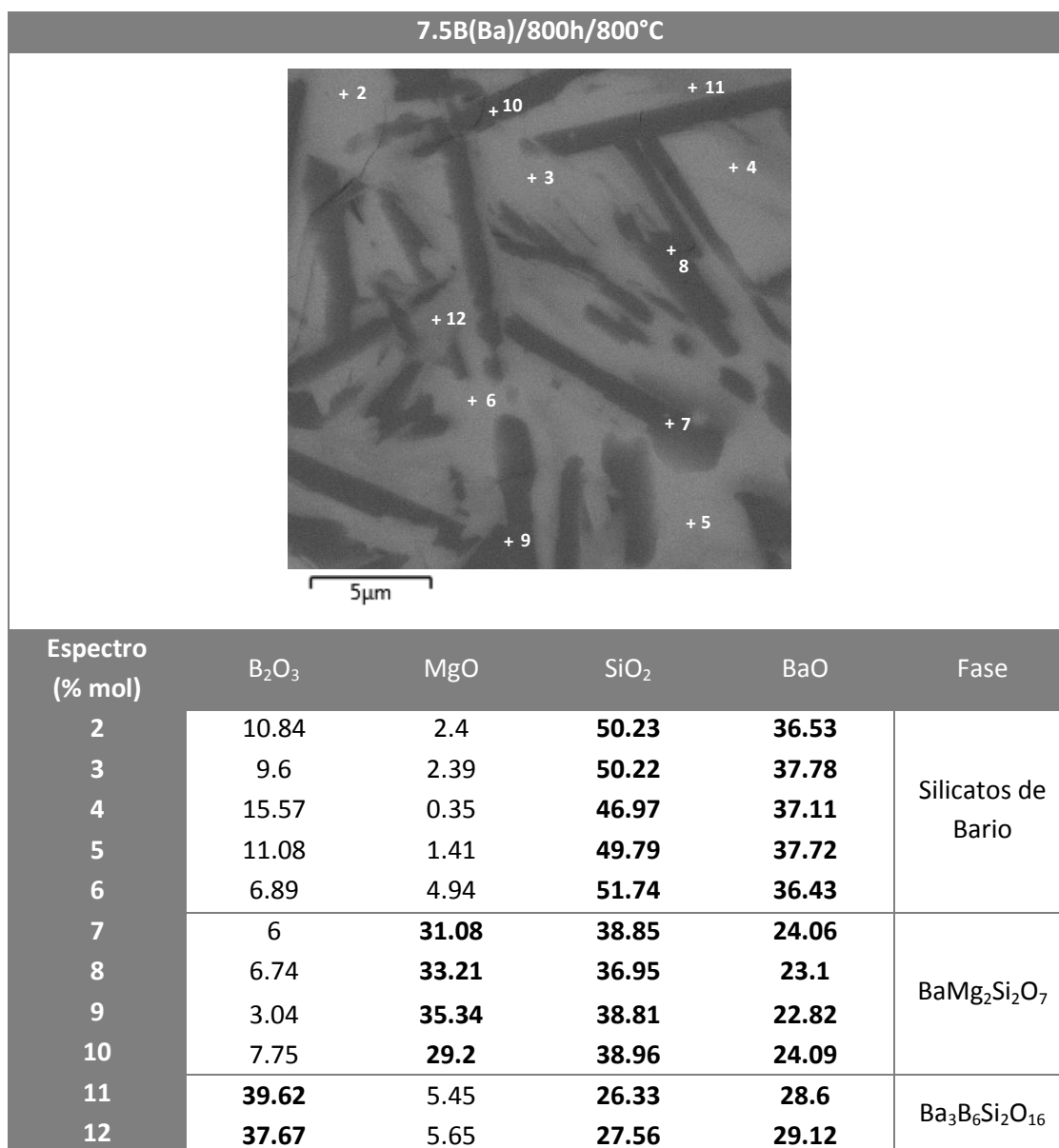


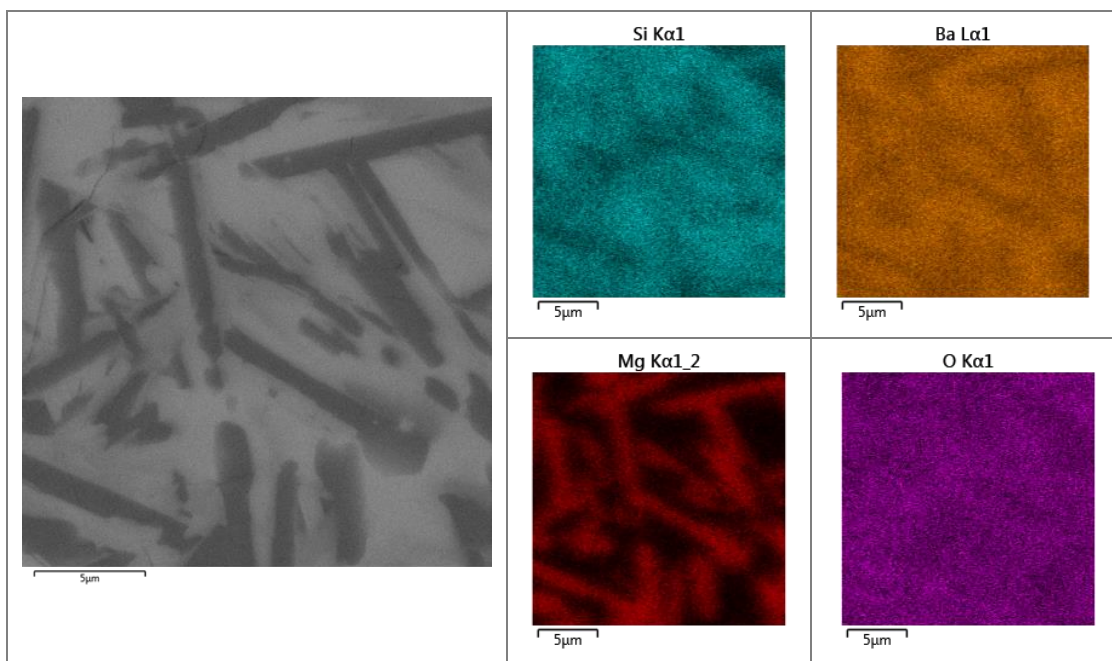
*Figura 7.3 Análisis elemental puntual y por mapeo de área de EDX para la composición 7.5B(Ba) con 100h de envejecimiento térmico a 800°C.*

Los espectros de 1 al 4 correspondientes a los cristales con contraste claro y con forma rectangular pertenecen de nuevo a compuestos ricos en sílice y bario: silicatos de bario. En este caso no se puede asegurar con fiabilidad la estequiometría de los silicatos de bario ya que de acuerdo al difractograma del vitrocerámico de 100 h estudiado previamente, se identificó la presencia tres silicatos de bario:  $\text{BaSi}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}$  y  $\text{Ba}_2\text{Si}_3\text{O}_8$ , estos silicatos poseen similares relaciones  $\text{SiO}_2/\text{BaO}$  por lo que su identificación mediante EDX resulta complicada. Los espectros 5, 6 y 7 correspondientes a los cristales de contraste oscuro y con forma de placas alargadas que contienen  $\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2$  y  $\text{BaO}$ , por lo que se identifican con la fase  $\text{BaMg}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . De nuevo los espectros que muestran enriquecimiento en boro (8 y 9) corresponden a la fase vítrea residual, ya que no se observó cristalización de ninguna fase de boro mediante XRD en este tiempo de tratamiento térmico.

El mapeo obtenido para este vitrocerámico es muy similar al obtenido para el vitrocerámico de 24 h, confirmándose de nuevo los resultados obtenidos mediante el análisis puntual. El oxígeno y bario se encuentran distribuidos en todo el área del mapeo, en cambio el silicio si muestra una ligera mayor concentración en las fases identificadas como silicatos de bario. Nuevamente es el magnesio el que muestra una mayor localización, con alta concentración en los cristales correspondientes a la fase  $\text{BaMg}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ .

Por último, el vitrocerámico con un tratamiento térmico de 800h, cuyos resultados aparecen en la Figura 7.4, parece estar compuesto por cuatro fases aunque en este caso la diferenciación entre las mismas es mucho menos nítida. Los silicatos de bario de nuevo sin estequiometría definida se muestran en los espectros del 2 al 6, estas fases parecen aumentar considerablemente en tamaño y en proporción respecto al vitrocerámico de 100h. Este aumento confirma el incremento de intensidad de los picos de difracción correspondientes a las fases  $\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}$  ( $\text{B}_5\text{S}_8$ ) y  $\text{Ba}_2\text{Si}_3\text{O}_8$  ( $\text{B}_2\text{S}_3$ ) que se observó en el capítulo 6 entre los vitrocerámicos con 100 y 800 h de tratamiento térmico.





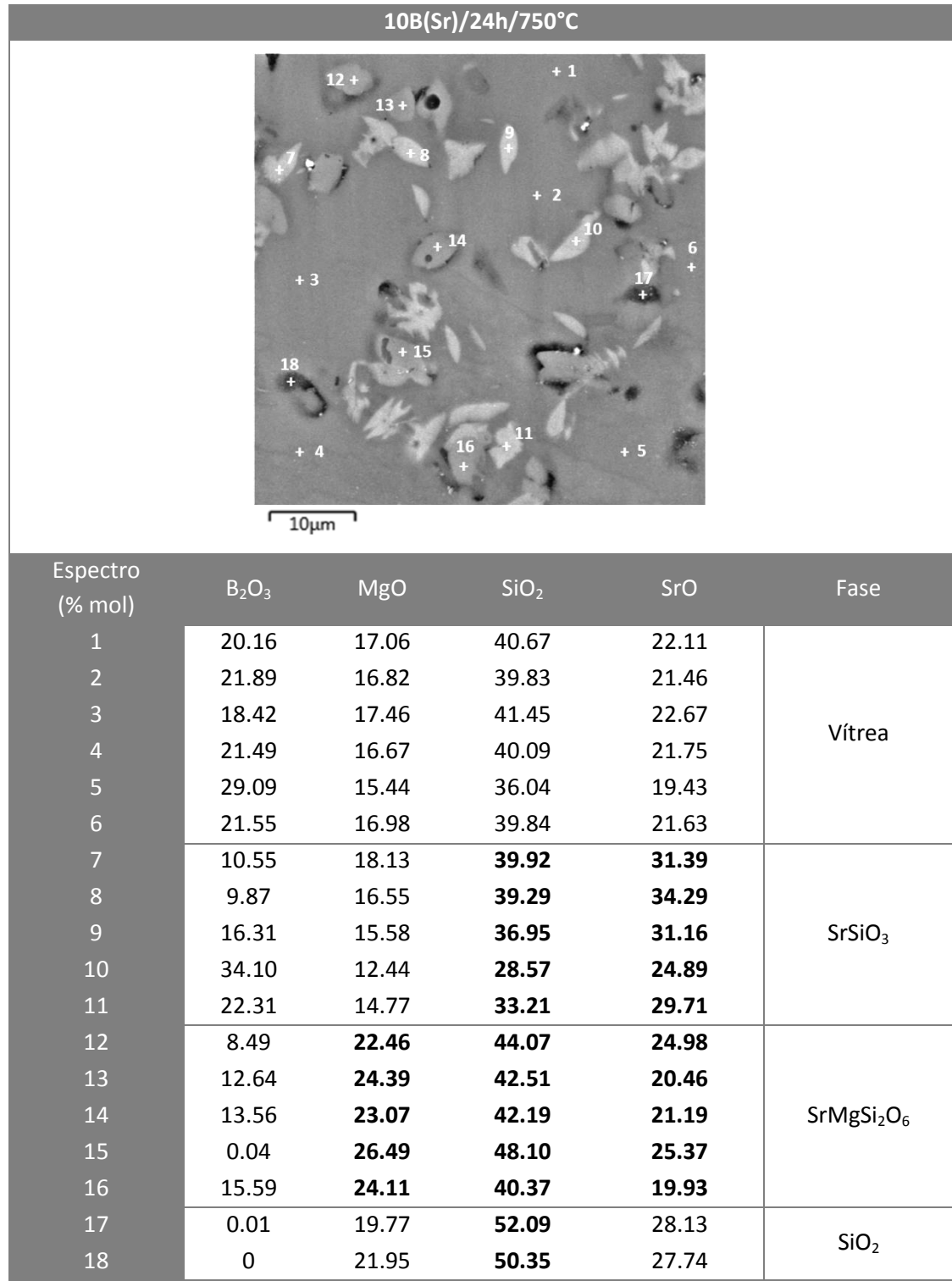
*Figura 7.4 Análisis elemental puntual y por mapeo de área de EDX para la composición 7.5B(Ba) con 800h de envejecimiento térmico a 800°C.*

A pesar del aumento de proporción de estas fases de silicato de bario, la fase de  $\text{BaMg}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  sigue siendo la mayoritaria en todos los vitrocerámicos de esta composición excepto en los de 24 h de envejecimiento. Los cristales pertenecientes a los espectros 7,8,9 y 10 pertenecen a la fase  $\text{BaMg}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  rica en MgO. Los espectros 11 y 12 ponen de manifiesto una estequiometría muy similar a la de una nueva fase identificada también mediante DRX, esta fase es  $\text{Ba}_3\text{B}_6\text{Si}_2\text{O}_{16}$  que contiene boro. El alto contenido en bario y el color ligeramente más grisáceo de esta fase se solapa con la de los silicatos de bario y es difícil su identificación visual, por lo que se requiere análisis químico para su confirmar su presencia.

El mapeo obtenido indica una distribución homogénea del oxígeno en todo el área de mapeo. El silicio y el bario se encuentran en zonas que presentan concentración ligeramente superior correspondientes a los cristales de silicatos de bario. Finalmente, al igual que en los vitrocerámicos anteriores, el magnesio presenta una alta concentración en los cristales correspondientes a la fase  $\text{BaMg}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ .

Las Figura 7.5, Figura 7.6 y Figura 7.7 muestran los resultados obtenidos de análisis puntual y mapeo para los vitrocerámicos de la composición 10B(Sr) con 24, 100 y 800 h de tratamiento térmico a 750°C, respectivamente. Para comparar adecuadamente los datos obtenidos por EDX hay que recordar la composición inicial del vidrio de partida: 45  $\text{SiO}_2$  - 27  $\text{SrO}$  - 18  $\text{MgO}$  - 10  $\text{B}_2\text{O}_3$  (% mol).

Como ya se ha descrito previamente, el vitrocerámico de 24 h (Figura 7.5) presenta una alta proporción de fase vítrea respecto a la fase cristalina, ya que esta composición presenta una velocidad lenta de cristalización comparado con la composición de bario.





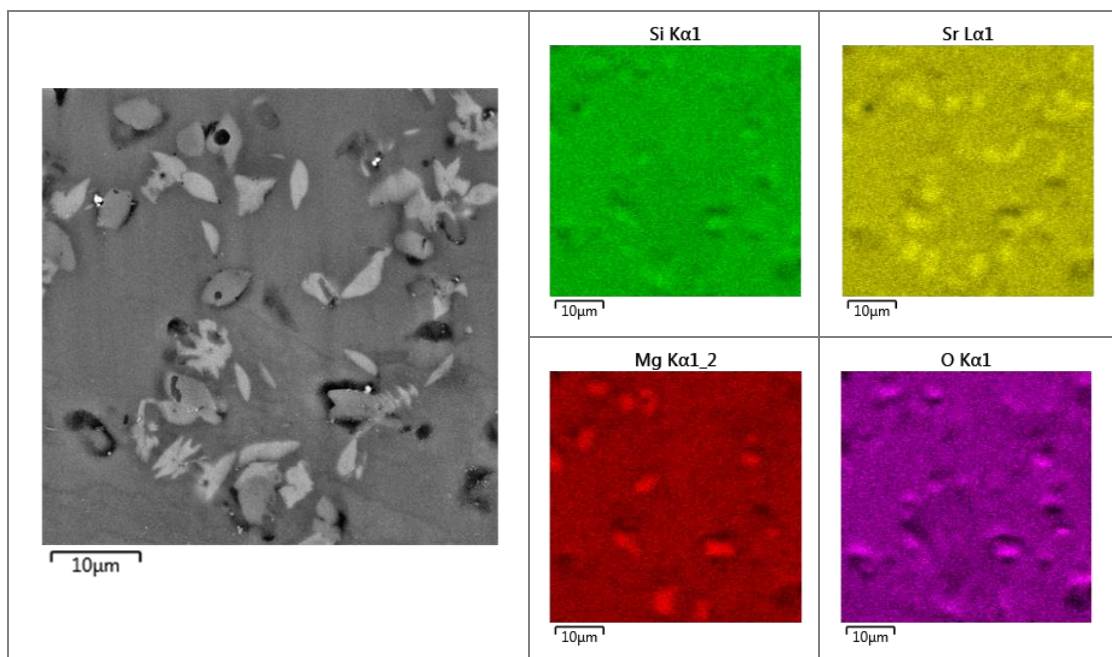


Figura 7.5 Análisis elemental puntual y por mapeo de área de EDX para la composición 10B(Sr) con 24 h de envejecimiento térmico a 750°C.

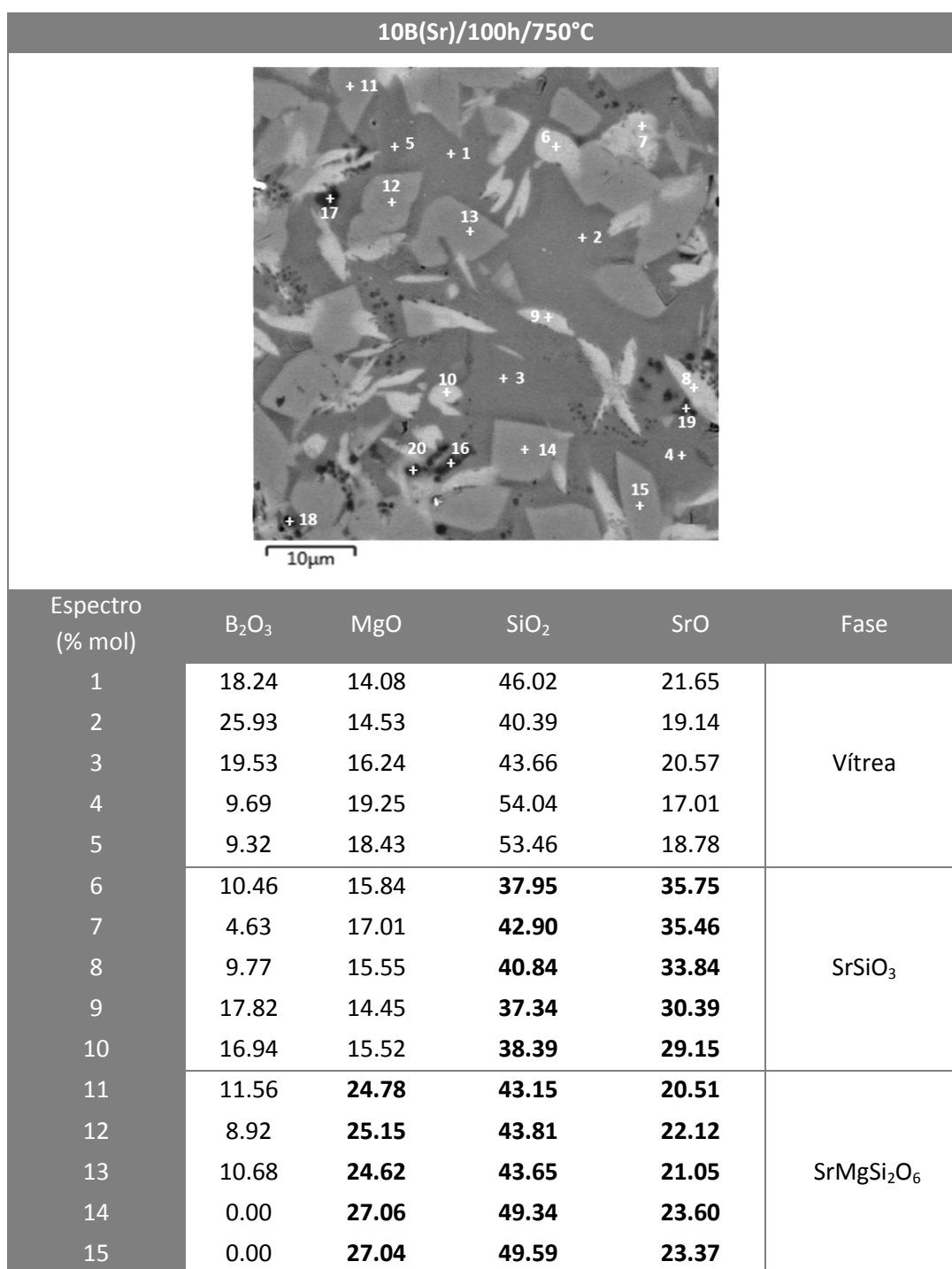
Los espectros del 1 al 6 corresponden a la fase vítrea residual que al igual que en el apartado anterior ha sufrido un enriquecimiento en óxido de boro, lo cual coincide con el difractograma de este vitrocerámico en el que no se observó la presencia de ninguna fase cristalina de boro. Los espectros del 7 al 11 con contraste claro muestran enriquecimiento en sílice y óxido de estroncio lo que corresponde con la estequiometría de la fase  $\text{SrSiO}_3$ . Los espectros 17 y 18 correspondientes a zonas oscuras muestran un enriquecimiento en  $\text{SiO}_2$  que fue observado previamente por DRX.

Los espectros del 12 al 16 pertenecen a la fase  $\text{SrMgSi}_2\text{O}_6$  de contraste más oscuro que la anterior, que de acuerdo a los difractogramas estudiados en el capítulo 6 es la fase mayoritaria en todos los tiempos de envejecimiento estudiados. Cabe destacar la deficiencia en Sr que se observa en la fase  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$  (detectada por DRX), la proporción de los elementos obtenida por EDX parece indicar la presencia de la fase  $\text{SrMgSi}_2\text{O}_6$ . Esta última fase posee el mismo patrón de difracción que la fase  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$  [1–3] con JCPDS 01-075-1736 que fue identificada por DRX en el capítulo 6, debido al isomorfismo de estas dos fases no pueden ser distinguidas por DRX y es el análisis elemental mediante EDX el que proporciona la estequiometría real de esta fase.

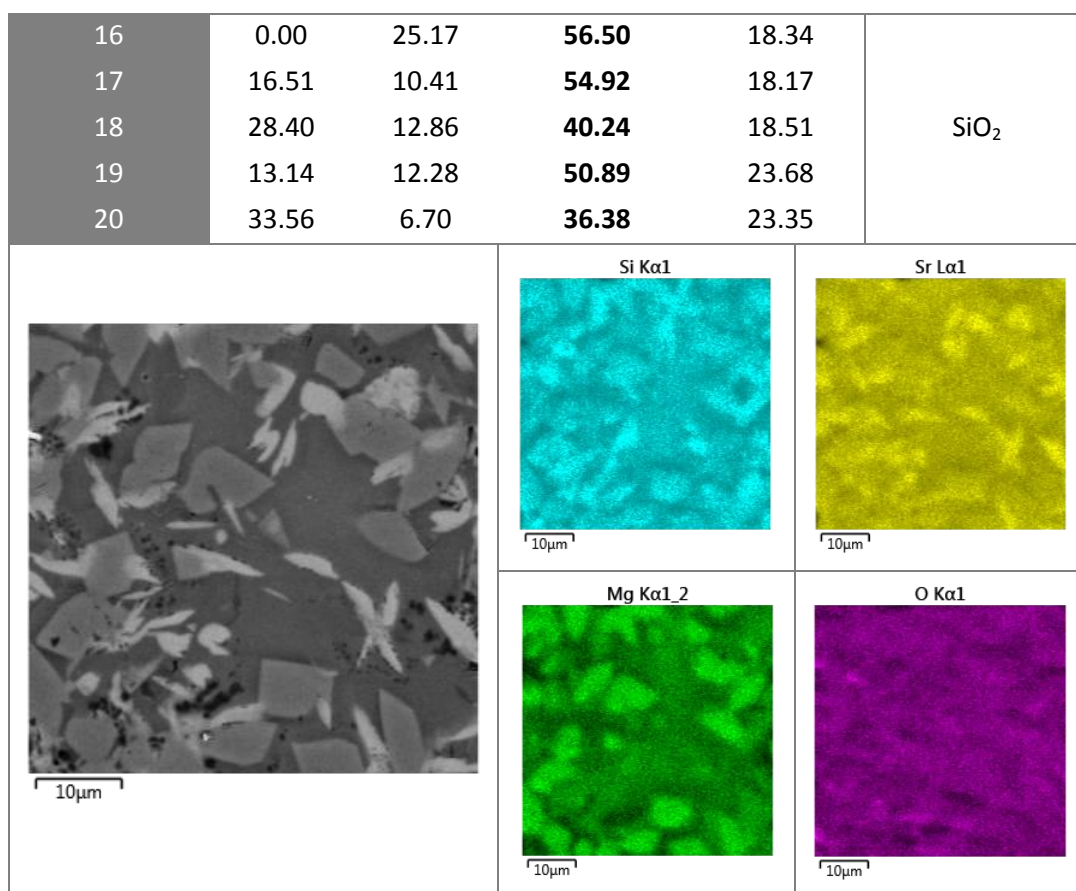
El mapeo de este vitrocerámico confirma lo observado previamente mediante los análisis puntuales. El silicio y el oxígeno se encuentran distribuidos en toda el área mapeada. El estroncio también se encuentra en toda el área de mapeo, pero muestra zonas de

enriquecimiento que corresponden con la fase  $\text{SrSiO}_3$ . El magnesio presenta zonas de alta concentración que coinciden con la fase  $\text{SrMgSi}_2\text{O}_6$ .

El vitrocerámico de 100 h (Figura 7.6) muestra un aumento de la cristalización respecto al vitrocerámico de 24 h aunque todavía presenta zonas con ausencia de cristalización correspondientes a la fase vítrea residual, como se observa en los espectros del 1 al 5. Este vitrocerámico parece presentar mayor concentración de fase vítrea que el de la composición 7.5B(Ba) con el mismo tiempo de tratamiento térmico.







*Figura 7.6 Análisis elemental puntual y por mapeo de área de EDX para la composición 10B(Sr) con 100h de envejecimiento térmico a 750°C.*

Los cristales de mayor contraste pertenecen de nuevo a la fase SrSiO<sub>3</sub>, ya que se observa un enriquecimiento de los mismos en sílice y óxido de estroncio (espectros del 6 al 10). Nuevamente los cristales de mayor tamaño y con menor contraste pertenecen a la fase SrMgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, correspondiente a los espectros del 11 al 15. Las zonas oscuras de la microestructura se corresponden con la fase SiO<sub>2</sub> como muestran los espectros del 16 al 20.

El mapeo de la microestructura del vitrocerámico de 100h muestra la presencia de los elementos de vitrocerámico distribuidos en toda el área estudiada. Además, es de esperar que el silicio y el estroncio presenten una alta concentración que coincide con los cristales correspondientes a la fase SrSiO<sub>3</sub>. El magnesio en cambio se concentra en los cristales correspondientes a la fase principal SrMgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>.

La Figura 7.7 muestra los resultados mapeo del vitrocerámico con 800 h de envejecimiento térmico, la microestructura de este vitrocerámico muestra una alta complejidad con entrecruzamiento de las fases, en este caso se hace difícil la tarea de diferenciar la separación

entre los bordes de los cristales y por lo tanto, se complica la identificación de las fases presentes.

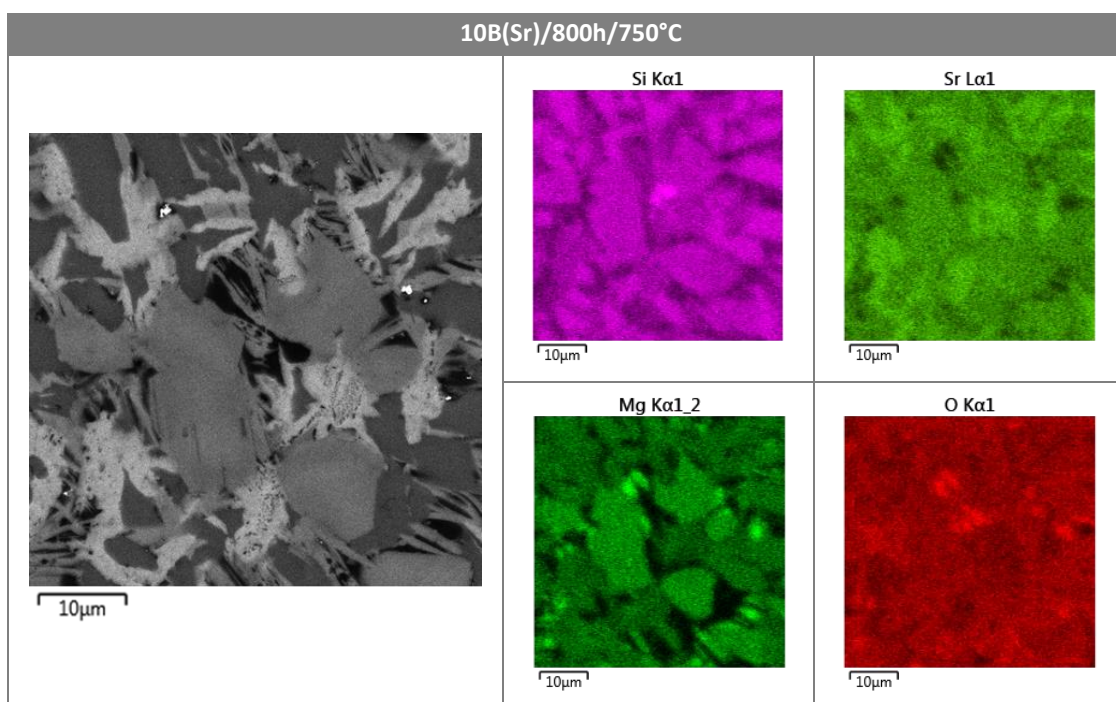


Figura 7.7 Análisis por mapeo de área de EDX para la composición 10B(Sr) con 800h de envejecimiento térmico a 750°C.

El mapeo del vitrocerámico de 800 h muestra zonas con alto contenido en silicio y oxígeno que corresponden a la fase  $\text{SiO}_2$ . El estroncio presenta un ligero enriquecimiento en las áreas que coinciden con la fase  $\text{SrSiO}_3$ . Por último, el magnesio parece concentrarse en el área correspondiente a los cristales de la fase  $\text{SrMgSi}_2\text{O}_6$ .

### 7.3 Dureza ( $H$ ) y módulo de Young ( $E$ ).

La dureza y el módulo de elástico se determinaron mediante indentación instrumentada de acuerdo con el procedimiento descrito en el capítulo 3. Como una primera aproximación se realizaron indentaciones sobre un vidrio de la composición 7.5B(Ba) con alta homogeneidad composicional. Inicialmente se realizaron series de indentaciones de 3 x 3 a distintas cargas para evaluar la dependencia de los valores de dureza y módulo de Young respecto a esta magnitud, los resultados obtenidos se representan en la Figura 7.8.

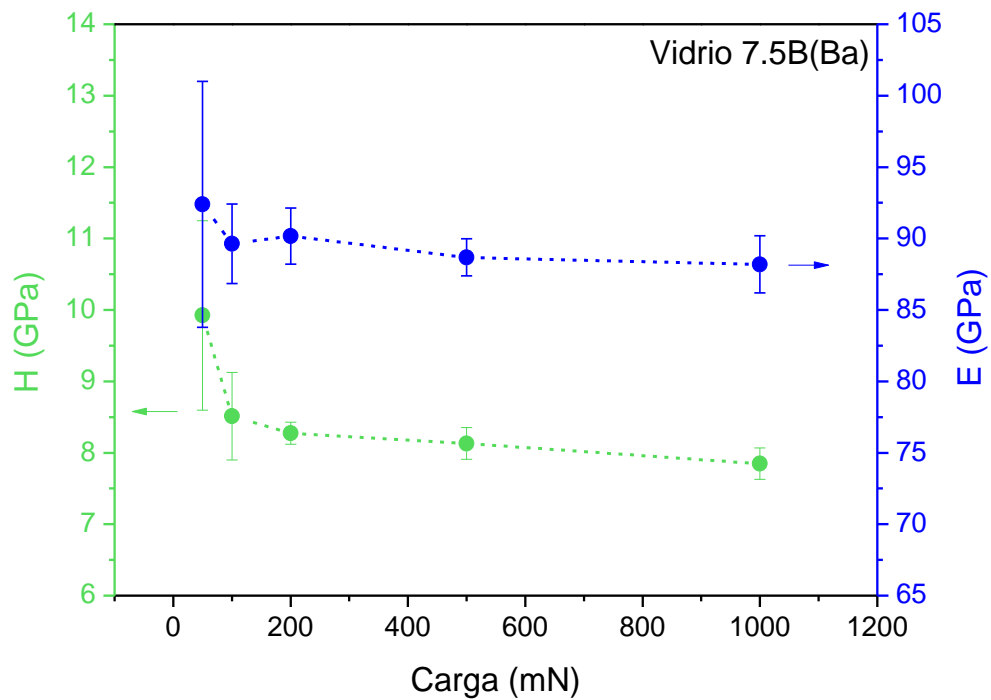


Figura 7.8 Dureza y módulo de Young en función de la carga aplicada para el vidrio de la composición 7.5B(Ba).

Los valores obtenidos muestran la típica dependencia que muestran los materiales con la carga aplicada, de tal manera que tanto la dureza como el módulo de Young disminuyen a medida que aumenta la carga. Los valores tienden a estabilizarse a partir de los 200 mN, por esta razón se emplearon cargas a partir de este valor para medir estas dos propiedades en los vitrocerámicos finales, las cargas seleccionadas fueron: 200, 500 y 1000 mN.

La **Figura 7.9** muestra los resultados de módulo de Young y dureza para la composición 7.5B(Ba) en el vidrio y los vitrocerámicos con 24 y 100 h de tratamiento térmico a 800°C. En ambas propiedades se observa que la desviación de los valores aumenta a medida que aumenta el grado de cristalización del vitrocerámico, esto se debe a que la composición en el vidrio es muy homogénea y a medida que el vitrocerámico va cristalizando la composición de este se va haciendo más heterogénea debido a la precipitación de las distintas fases cristalinas provocando que la dispersión aumente.

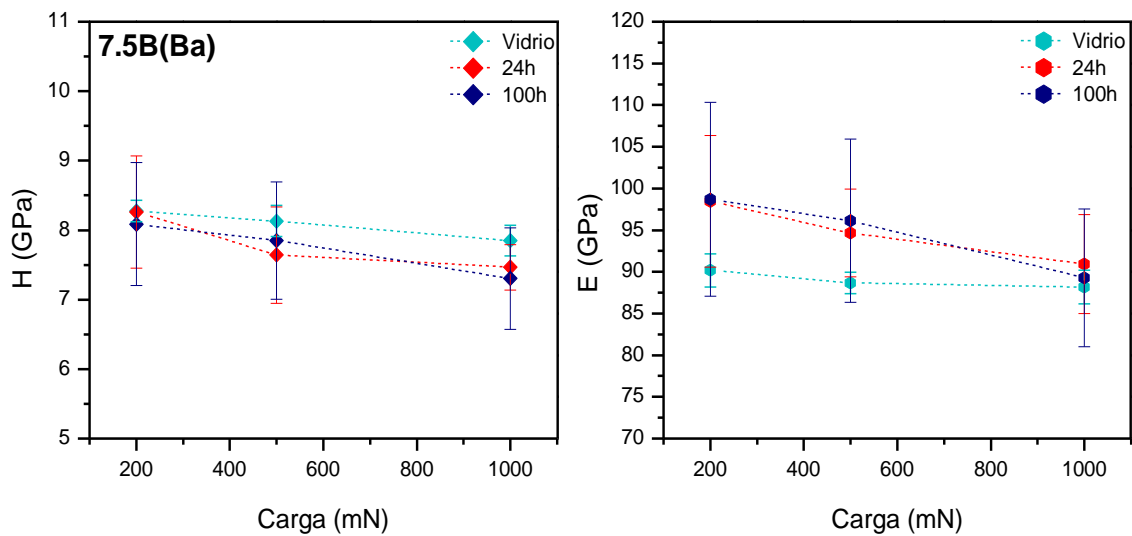


Figura 7.9 Evolución de los valores de dureza y módulo de Young para el vidrio y los vitrocerámicos con 24 y 100 h de tratamiento térmico a 800°C de la composición 7.5B(Ba).

Los resultados de dureza para la composición 7.5B(Ba) parecen estabilizarse en torno a 1 N, en todas las cargas aplicadas los valores se mantienen muy similares dentro de la incertidumbre de los mismos. El mismo comportamiento se observó para el módulo de Young.

La Figura 7.10 muestra los resultados de módulo de Young y dureza para la composición 10B(Sr) para el vidrio y los vitrocerámicos con 24 y 100 h de tratamiento térmico a 750°C. De nuevo se observa el aumento de la dispersión de los valores a medida que aumenta el grado de cristalización del vitrocerámico, presentándose la menor dispersión para el vidrio.

Para la composición de estroncio se observa también una tendencia a la estabilización de los valores en torno a 1N. En este caso aunque los valores de dureza siguen manteniéndose dentro de la incertidumbre para todas las cargas aplicadas, la tendencia de los mismos es a disminuir a medida que aumenta el grado de cristalización. Esta disminución en la dureza podría ser debida a la precipitación de fases de menor dureza en esta composición, tales como el  $\text{SiSrO}_3$  (~ 2.5 GPa [4,5]). Los valores del módulo de Young en cambio parecen no variar con el grado de cristalización.

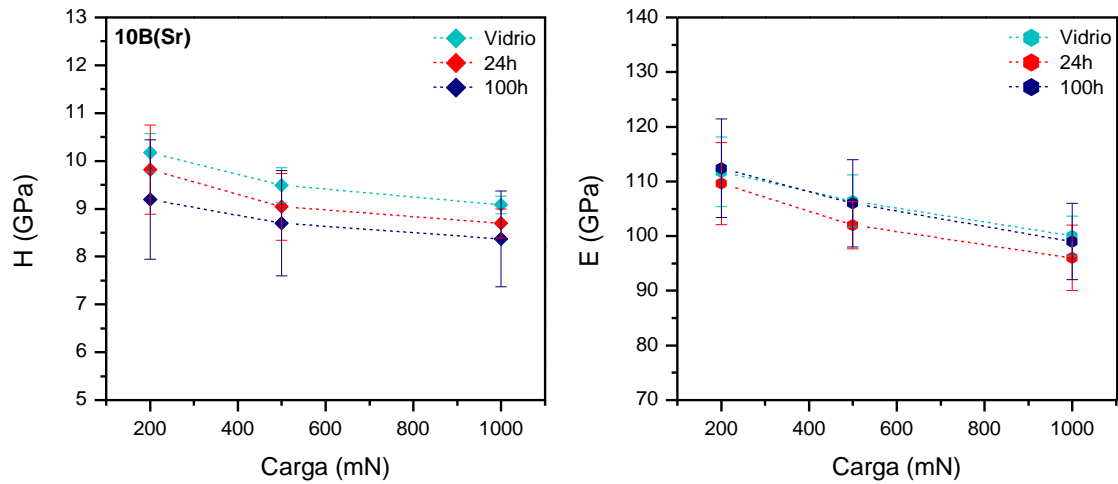


Figura 7.10 Evolución de los valores de dureza y módulo de Young para el vidrio y los vitrocerámicos con 24 y 100 h de tratamiento térmico a 750°C de la composición 10B(Sr).

La Tabla 7.3 muestra los valores obtenidos a 1N para todas las muestras estudiadas en este caso, junto con las variaciones porcentuales observadas de la dureza y módulo de Young respecto al vidrio de partida. Si comparamos los valores de dureza de las dos composiciones se observa que en todos los casos estudiados la composición de estroncio muestra valores ligeramente superiores entre el 7 y el 14 % respecto a la composición de bario. Lo mismo ocurre para el módulo de Young mostrando valores entre un 5 y un 12 % superiores para la composición 10B(Sr). Prácticamente no existen en la bibliografía datos de dureza y módulo de Young de las fases identificadas que componen los vitrocerámicos, por lo que explicar las variaciones de estas propiedades atendiendo a este criterio resulta complicado.

Tabla 7.3 Micro-dureza y módulo de Young en función del grado de cristalización de los vitrocerámicos  
Datos de indentación Vickers aplicando 1 N de carga.

Composición	Muestra	H (GPa)	$\sigma$	E (GPa)	$\sigma$
7.5B(Ba)	Vidrio	7.8	$\pm 0.2$	88	$\pm 2$
	24h	7.5 (- 4%)	$\pm 0.3$	91 (+3%)	$\pm 6$
	100h	7.3 (-6%)	$\pm 0.7$	89 (+1%)	$\pm 8$
10B(Sr)	Vidrio	9.1	$\pm 0.2$	100	$\pm 3$
	24h	8.7 (-4%)	$\pm 0.5$	96 (-4%)	$\pm 6$
	100h	8.4 (-8%)	$\pm 1.0$	99 (-1%)	$\pm 7$

La dureza de los vitrocerámicos dependerá de la cantidad, forma, distribución y morfología de las fases que lo componen. La ligera disminución de los datos de dureza observados a medida

que aumenta el grado de cristalización del vitrocerámico se puede deber a un aumento de los defectos que provoca una disminución en los datos totales de micro-dureza [6], tales como microporos, contracciones locales de área, interfases entre las distintas fases que componen el vitrocerámico, planos de deslizamientos entre las fases, etc.

Si comparamos los valores obtenidos con los del vidrio de sílice pura que tiene una dureza de 5.9 GPa y un módulo de Young de 69 GPa [7], los valores obtenidos para los vidrios caracterizados en esta tesis son sensiblemente superiores a los típicos de un vidrio convencional.

Si comparamos los datos de dureza de los vidrios y vitrocerámicos caracterizados a lo largo de esta tesis con la revisión bibliográfica de la dureza de estos materiales realizada en el apartado 1.4.1., se puede observar que tanto los vidrios como los vitrocerámicos obtenidos en esta tesis presentan valores entre un 15 y un 64 % superiores. El valor que más se aproxima a los mostrados en este capítulo es el del vitrocerámico B [8] basado en el sistema vítreo BaO-CaO-SiO<sub>2</sub> con adicciones de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que muestra valores de 7.1 GPa tras 100 h de envejecimiento térmico a 800°C.

En el caso del módulo de Young los valores no difieren tanto de los encontrados en la bibliografía, aunque los valores obtenidos para las composiciones ensayadas son ligeramente superiores ya que el valor más alto encontrado en la literatura es para el vidrio GY basado en el sistema vítreo SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SrO-CaO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [9] que muestra valores de módulo de Young de 91 GPa.

#### **7.4 Tensión de fractura**

Para la determinación de la tensión de fractura, resistencia a la flexión o módulo de rotura se emplearon las barras vitrocerámicas con distinto grado de cristalización descritas en el apartado 7.2 con el objetivo de simular distintos tiempos de funcionamiento del sello en la pila. La configuración experimental empleada en todos los ensayos fue de 3 puntos. Esta propiedad se ha determinado tanto a temperatura ambiente como a alta temperatura, ya que el estudio de esta propiedad a temperaturas similares a las que opera la pila es de fundamental relevancia para estos materiales.

Debido a la necesidad de utilizar una configuración con una menor separación entre los soportes inferiores o “span” (20 mm) en las medidas a alta temperatura, además de las medidas realizadas a temperatura ambiente con un span de 30 mm se ensayaron 5 muestras a

temperatura ambiente empleando la misma configuración que a alta temperatura (span de 20 mm), y así poder comparar los resultados obtenidos. Al emplear distintas distancias en la configuración de tres puntos se obtendrán valores ligeramente superiores para la configuración con span menor, ya que el volumen efectivo de las muestras varía en función del tipo de ensayo (3 o 4-puntos) y también del span empleado según las expresiones 3.59 y 3.60 [10].

#### 7.4.1 Temperatura ambiente

##### 7.4.1.1 Span 30

Con el objetivo de obtener una estadística relevante de la determinación de la resistencia a la flexión o módulo de rotura (MOR o  $\sigma$ ) y debido a la común dispersión de estos valores en los materiales vítreos y cerámicos, se ensayaron como mínimo 15 muestras de cada tiempo de envejecimiento elegido y composición. Los tratamientos térmicos empleados fueron 24, 100 y 800h para poder estudiar la evolución de esta propiedad tanto en vitrocerámicos parcialmente cristalizados como en muy cristalizados. Las temperaturas de tratamiento térmico para cada composición fueron 800°C para 7.5B(Ba) y 750°C para 10B(Sr). En todos los casos la velocidad de desplazamiento empleada en los test fue de 0.5 mm/min. Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 7.4.

*Tabla 7.4 Modulo de rotura obtenido para los vitrocerámicos estudiados.*

Composición	T (°C)	t (h)	$\sigma$	$\rho_r$
7.5B(Ba)	800	24	72 ± 12	0.97 ± 0.01
		100	70 ± 7	0.96 ± 0.01
		800	64 ± 5	0.96 ± 0.01
10B(Sr)	750	24	86 ± 16	0.99 ± 0.01
		100	83 ± 8	0.98 ± 0.01
		800	63 ± 5	0.94 ± 0.01

Los valores de resistencia a la flexión obtenidos se encuentran entre los 86 y 63 MPa. A tiempos cortos de tratamiento térmico es la composición de estroncio la que muestra valores superiores, pero después de 800h de envejecimiento los valores obtenidos para ambas composiciones son similares. Cabe destacar que a medida que aumenta el tiempo de tratamiento térmico también disminuyen las desviaciones de los valores de MOR, lo que aumentará la fiabilidad de los valores. La mayor disminución del MOR de ~ 20 MPa ocurre en el vitrocerámico de estroncio con 800h de tratamiento térmico y se asocia con una de

disminución de ~ 4 % en la densidad relativa de las muestras respecto a los vitrocerámicos del mismo material con 100 h de envejecimiento.

La tenacidad y el tamaño de defecto crítico son dos factores clave que influyen la resistencia a la flexión de los materiales [11]. A medida que aumenta el tiempo de tratamiento térmico se produce una disminución del módulo de rotura, asociándose esta disminución al aumento de la porosidad de los vitrocerámicos como ya se ha comentado anteriormente.

A medida que aumenta el tiempo de tratamiento térmico y con ello el grado de cristalización se esperaría un aumento en la resistencia a la fractura, sin embargo, se observa el comportamiento opuesto. Esta misma tendencia se ha descrito en la bibliografía en materiales para el mismo propósito [12] donde, por ejemplo, la resistencia de vitrocerámico G-18 basado en el sistema vítreo  $\text{BaO-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (BCAS) disminuye de 79 a 43 MPa sus valores de resistencia cuando el tiempo de tratamiento térmico aumenta de 4 a 1000 h a 750°C. En este caso esta disminución se relaciona con la aparición de micro-huecos formados durante el enfriamiento y debidos a diferencias en el CTE entre las fases que forman el vitrocerámico [13]. Como se ha comentado previamente, en nuestro caso esta disminución también se achaca a la aparición de micro-porosidad pero su formación se atribuye principalmente a contracciones locales por la precipitación de fases cristalinas más densas que el vidrio de partida (capítulo 6) más que a la aparición de micro-grietas debidas diferencias entre los CTE de las fases cristalinas durante el enfriamiento, aunque este factor también podría contribuir.

Los valores de resistencia a la fractura a temperatura ambiente obtenidos en este capítulo son similares a los reportados en la bibliografía a partir de la revisión realizada en el apartado 1.4.1.

### **Probabilidad de Weibull**

Debido al número de probetas ensayadas (al menos 15) es posible la aplicación de la estadística de Weibull para la determinación de la probabilidad de fallo de estos materiales. A pesar del alto número de muestras, para que la aplicación de la estadística Weibull sea la adecuada se deberían ensayar al menos 30 muestras, aun así los datos obtenidos serán suficientes para tener una primera aproximación de la fiabilidad de estos materiales.

La Figura 7.11 muestra las distribución bi-paramétrica de Weibull (expresión 3.55) de la resistencia a la flexión para la composición 7.5B(Ba) (Figura 7.11 a) y para la composición 10B(Sr) (Figura 7.11 b). Junto con las curvas de regresión obtenidas se presentan también los



módulos de Weibull obtenidos que en este tipo de representación corresponden con las pendientes de las rectas.

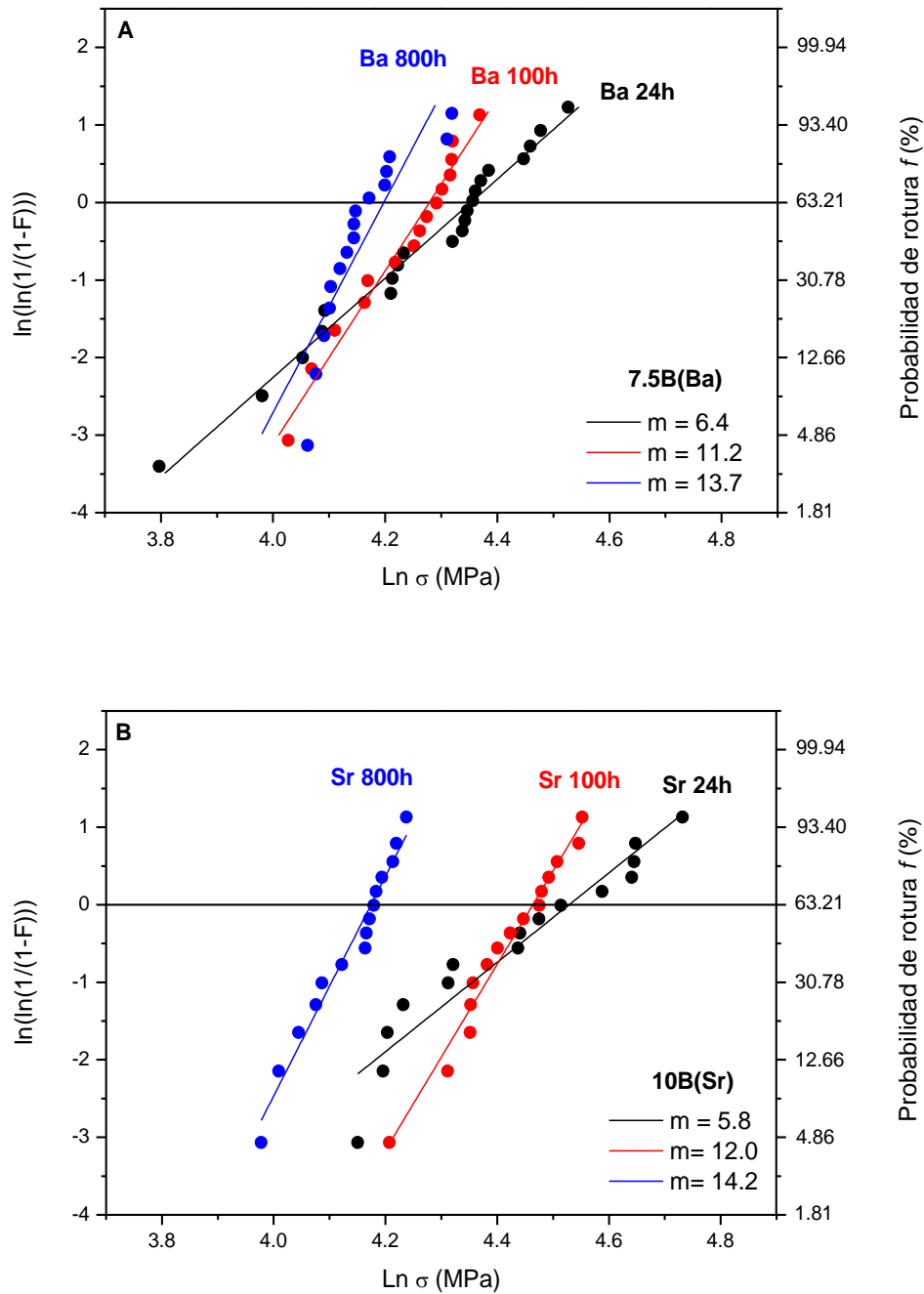


Figura 7.11 Distribución de Weibull bi-paramétrica de la tensión de fractura para los vitrocerámicos estudiados. A) Composición 7.5B(Ba) y B) composición 10B(Sr).

Los valores obtenidos a partir de la Figura 7.11 se resumen en la Tabla 7.5. Como podemos observar las dos composiciones presentan similar comportamiento, a medida que aumenta el tiempo de tratamiento térmico y con ello el grado de cristalización del vitrocerámico se

produce una disminución del MOR y con ello de la tensión característica de Weibull. El módulo de Weibull sigue la tendencia opuesta, a medida que aumenta el grado de cristalización se produce un gran aumento del mismo, llegando a doblarse su valor a las 100 h y seguir aumentando tras las 800 h de tratamiento térmico. A pesar de la disminución de la resistencia a la flexión a temperatura ambiente el aumento del módulo de Weibull revela una gran mejora en la fiabilidad de los valores de resistencia. La evolución descrita anteriormente ha sido observada en la bibliografía para el mismo tipo de materiales [14–16]. El vitrocerámico GC-9 muestra la misma evolución del módulo de Weibull con la cristalización, de tal manera que aumenta desde 4.5 a 6.5 cuando el envejecimiento térmico aumenta desde la 4 a las 1000 h a 750°C.

*Tabla 7.5 Comparación de los parámetros de la distribución Weibull para todos los vitrocerámicos estudiados.*

Composición	T (°C)	t (h)	Tensión característica de Weibull	Módulo de Weibull
7.5B(Ba)	800	24	$78 \pm 3$	$6.4 \pm 1.3$
		100	$72 \pm 2$	$11.2 \pm 2.9$
		800	$67 \pm 1$	$13.7 \pm 3.4$
10B(Sr)	750	24	$93 \pm 4$	$5.8 \pm 1.5$
		100	$87 \pm 2$	$12.0 \pm 3.1$
		800	$65 \pm 1$	$14.2 \pm 3.7$

Las desviaciones de los parámetros Weibull calculados están relacionadas con el número de muestras ensayadas. En la tensión característica Weibull las desviaciones disminuyen a medida que aumenta el tiempo de tratamiento térmico debido a que también disminuyen los valores de resistencia a la flexión, en el caso del módulo ocurre la tendencia opuesta y las desviaciones aumentan con el valor del módulo.

Para estos materiales el módulo de Weibull ( $m$ ) se relaciona con la forma, tamaño y distribución de los defectos que son los que controlan la resistencia a la fractura [16]. Por lo que el aumento del módulo puede indicar una disminución tanto en la forma como el tamaño de los defectos críticos, lo se confirmará posteriormente mediante un estudio fractográfico.

#### 7.4.1.2 Span 20

Para la comparación de las medidas a alta y baja temperatura se han realizado medidas empleando un span de 20 mm, ensayándose 5 muestras a temperatura ambiente. Los tiempos

de envejecimiento elegidos fueron 24 y 800 h. La Tabla 7.6 muestra los valores obtenidos empleando las dos configuraciones de span y la diferencia entre ambos resultados.

Los valores obtenidos empleando el span menor son ligeramente mayores a los obtenidos con el span de 30 mm, excepto para los vitrocerámicos de bario con 800 h de envejecimiento. Esto es debido a la diferencia de volumen efectivo entre las dos configuraciones. También puede tener influencia la menor velocidad de desplazamiento empleada en estos test (0.01 mm/min) que conlleva velocidades de carga menores debido a un efecto de crecimiento subcrítico de grieta, aunque este efecto es generalmente pequeño en vidrios [11,17].

Tabla 7.6 Módulo de rotura de los vitrocerámicos en 3-puntos empleando distinto span.

Composición	T (°C)	t (h)	$\sigma^*$	$\sigma^{**}$	Diferencia
			Span, 30 mm	Span, 20 mm	
7.5B(Ba)	800	24	72 ± 12	81 ± 5	~ 13 %
		800	64 ± 5	61 ± 5	~ 5 %
10B(Sr)	750	24	87 ± 18	101 ± 18	~ 16 %
		800	63 ± 5	68 ± 9	~ 8 %

\* 15 muestras, \*\* 5 muestras.

Las diferencias obtenidas se encuentran entre el 5-16 %, siendo mayores estas diferencias en las muestras parcialmente cristalizadas (24 h), entre 13-16 %. En cambio las muestras consideradas como totalmente cristalizadas (800 h) presentan diferencias menores entre 5-8%. Probablemente las menores diferencias obtenidas en las muestras muy cristalizadas son debidas a una mayor homogeneidad de las microestructuras al igual que ocurría con la disminución de las desviaciones de los valores de resistencia a la flexión de las muestras con 800 h de envejecimiento térmico.

Empleando las expresiones 3.58, 3.59 y 3.60 es posible predecir los valores empleando distintos span y también distintas configuraciones (3-puntos o 4-puntos) a partir de las medidas realizadas en 3-puntos y su distribución de Weibull correspondiente, de esta manera se obtienen los valores presentados en la Tabla 7.7.

Tabla 7.7 Predicción de los valores de resistencia a la flexión con distinto span y configuración.

Composición	T (°C)	t (h)	$\sigma_{3P-30mm}$	$\sigma_{3P-20mm}$			$^*\sigma_{4P}$
			Exp.	Exp.	Predicción	dif	Predicción
7.5B(Ba)	800	24	72	81	77	5 %	55
		800	64	61	67	10 %	54
10B(Sr)	750	24	87	101	94	7 %	65
		800	63	68	66	3 %	53

Exp.: Experimental, dif: diferencia, \* span inferior 40 mm y superior 20 mm.

Los cálculos realizados predicen siempre un valor mayor para la configuración de 3-puntos con menor span debido a que estos datos están más afectados por el menor volumen efectivo de la muestra durante el ensayo. De igual manera las predicciones para la distribución en 4-puntos serán siempre menores debido a que el volumen efectivo es mucho mayor para esta configuración.

Si comparamos los valores experimentales y las predicciones para la configuración en 3-puntos con span de 20 mm, vemos que las predicciones de los valores son bastante similares a los datos reales obtenidos teniendo en cuenta la desviación de los mismos (Tabla 7.6), presentando los valores experimentales desviaciones entre el 3 y 10 % respecto de los valores teóricos esperados.

#### **7.4.2 Alta Temperatura**

La temperatura elegida para determinar la resistencia a la flexión de estos materiales fue de 800°C para todas las muestras, excepto para los vitrocerámicos de estroncio con 24 h de tratamiento térmico. Estos vitrocerámicos poseen un alto porcentaje de fase vítrea y reblandecen demasiado a 800°C para poder determinar esta propiedad adecuadamente. Por este motivo se disminuyó la temperatura de ensayo a 650°C para estos vitrocerámicos, ya que como se observó mediante las medidas de viscosidad del capítulo 6, a esta temperatura el vitrocerámico no presenta reblandecimiento (Figura 6.44). A alta temperatura se testaron solo 3 muestras de cada vitrocerámico debido a la larga duración de estas medidas.

Las curvas de carga-desplazamiento obtenidas para cada tipo de vitrocerámico ensayado se muestran en la Figura 7.12, parte superior composición de bario y parte inferior composición de estroncio. Los valores alcanzados de carga son ligeramente superiores para la composición 10B(Sr).

En el caso de la composición 7.5B(Ba), se observa una gran diferencia entre el vitrocerámico con 24 h a alta y baja temperatura. La pendiente obtenida para el vitrocerámico ensayado a alta temperatura es mucho menor y con ello se obtiene un valor de carga al que falla la muestra mucho menor. El alto desplazamiento alcanzado por el vitrocerámico de 24 h ensayado a 800°C parece indicar un efecto de fluencia de la fase vítrea residual ya que la curva muestra un comportamiento no-lineal. El resto de curvas presentaron comportamiento lineal, con pendientes muy similares para el vitrocerámico con 800 h aunque se obtiene un valor ligeramente mayor de esfuerzo de fractura para el vitrocerámico ensayado a alta temperatura.

En la composición de estroncio, todas las curvas presentaron un comportamiento lineal presentándose una menor diferencia en las pendientes de las curvas. Se obtienen curvas muy similares para los vitrocerámicos con 24 h de envejecimiento térmico, tanto a temperatura ambiente como a alta temperatura. La diferencia es más acusada entre los vitrocerámicos con 800 h de tratamiento térmico, alcanzándose un mayor valor de carga para el vitrocerámico ensayado a 800°C.

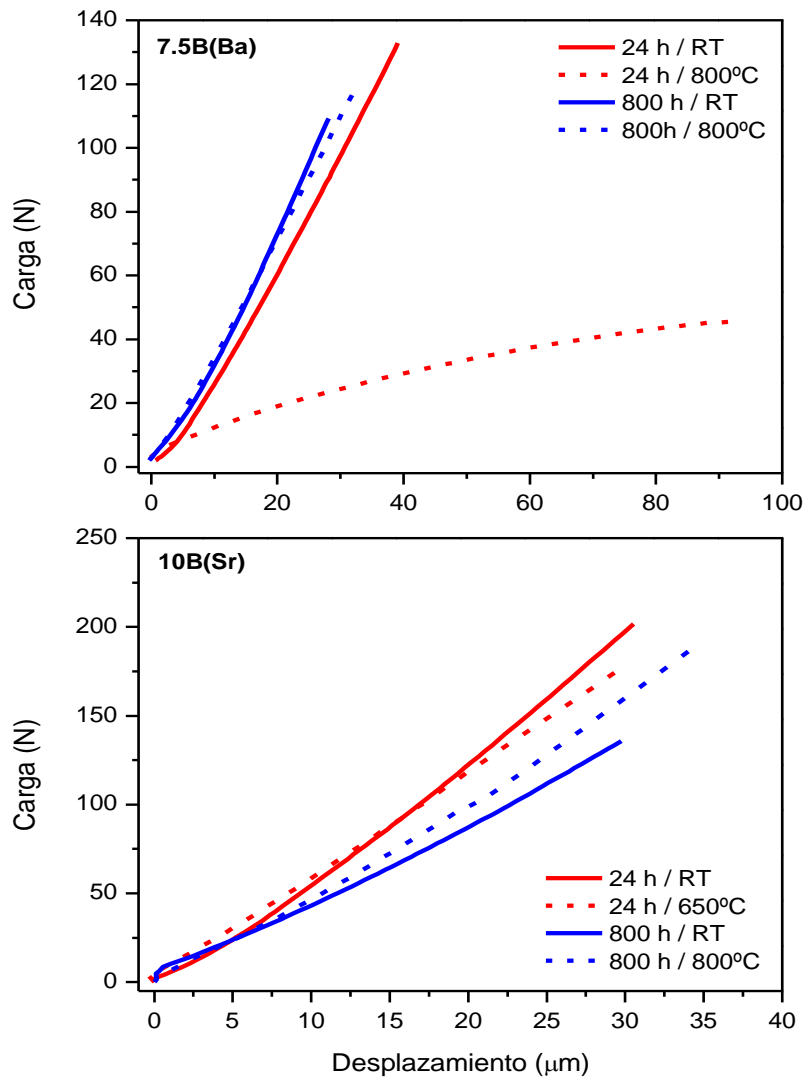


Figura 7.12 Ejemplo de curvas carga-desplazamiento para los vitrocerámicos ensayados a alta y baja temperatura en 3-puntas con span de 20 mm. Arriba composición 7.5B(Ba), abajo composición 10B(Sr).

Los valores obtenidos a partir de las curvas de carga-desplazamiento tanta a alta como a baja temperatura se resumen en la Tabla 7.8.

*Tabla 7.8 Resistencia a la flexión para los materiales ensayados a temperatura ambiente y alta temperatura.*

Composición	T (°C)	t (h)	* $\sigma_{RT}$ Span, 20 mm	Temperatura de ensayo (°C)	** $\sigma_{HT}$ Span, 20 mm
7.5B(Ba)	800	24	81 ± 5	800	25 ± 4
		800	61 ± 5		72 ± 2
10B(Sr)	750	24	101 ± 18	650	92 ± 8
		800	68 ± 9	800	84 ± 17

\* 5 muestras, \*\* 3 muestras.

Los vitrocerámicos de la composición 7.5B(Ba) con 24 h de envejecimiento muestran una reducción en el módulo de rotura de ~ 70 %. Este comportamiento se invierte para los vitrocerámicos considerados muy cristalizados (800 h), presentándose un valor mayor de resistencia a la flexión a alta temperatura que a temperatura ambiente, con un aumento de ~18 %.

La composición 10B(Sr) muestra también una ligera disminución del módulo de rotura para los vitrocerámicos de 24 h ensayados a alta temperatura de ~ 9 %, esta disminución es menos acusada que en la composición de bario debido a que la temperatura de ensayo fue también menor (650°C). Para los vitrocerámicos con 800 h de envejecimiento al igual que en la composición 7.5B(Ba) también se produce un aumento del esfuerzo de fractura, en este caso de en torno a un 24 % en los vitrocerámicos de estroncio ensayados a 800°C.

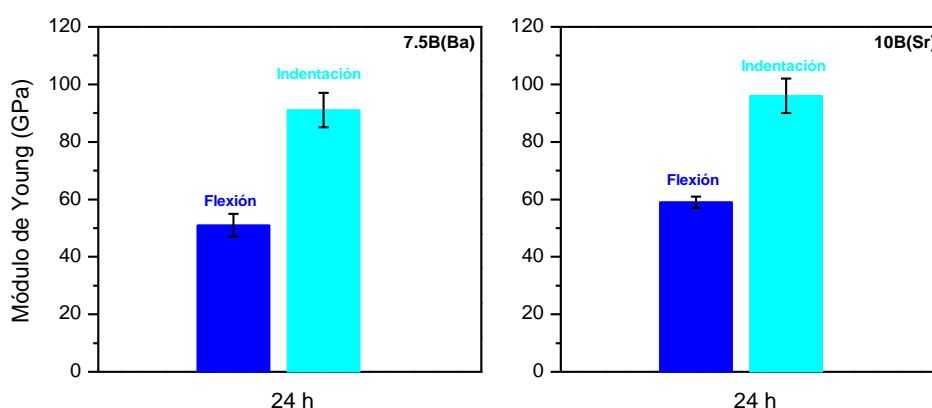
Tras el análisis de los resultados obtenidos se observa que el grado de cristalización de los vitrocerámicos es un factor crucial para que los valores de resistencia a la flexión a alta temperatura sean altos, siendo la fracción cristalina la que da rigidez y estabilidad mecánica al vitrocerámico a alta temperatura observándose los mayores valores para los vitrocerámicos con 800 h de envejecimiento térmico ensayados a alta temperatura. En este caso la porosidad que afectaba negativamente a los valores de resistencia a temperatura ambiente no tiene influencia y es la cristalinidad de la muestra el factor determinante en la resistencia a la fractura de las mismas [16].

La composición 10B(Sr) es la que presenta los mayores valores de resistencia a la flexión con un valor medio de 84 MPa de los vitrocerámicos con 800 h de envejecimiento térmico ensayados a 800°C. El entrecruzamiento de fases que muestra la microestructura de este vitrocerámico tras 800 h de envejecimiento (Figura 7.7) junto con el aumento de la fracción cristalina podrían ser los responsables de los altos valores de resistencia alcanzados en este caso.

El comportamiento de los vitrocerámicos a alta temperatura es similar al observado en la literatura [15,16,18]. Los valores obtenidos a alta temperatura son sensiblemente mayores para las composiciones estudiadas a lo largo de este capítulo que para los reportados en la literatura (sección 1.4.1). Por ejemplo, el vitrocerámico GC-9 con 100 h y 1000 h de envejecimiento térmico presenta unos valores de resistencia a la flexión a 800°C de 34 y 38 MPa [15,16], respectivamente. El vitrocerámico H-P con 10h de envejecimiento térmico a 850°C presenta un valor de resistencia a la flexión de 55 MPa a temperatura ambiente y 10 MPa a 800°C [19]. La única composición encontrada en la bibliografía que presenta mayor resistencia a la flexión a alta temperatura que los materiales caracterizados en esta tesis es el vitrocerámico B con ~ 90 MPa a 800°C [19], aunque este vidrio presenta otros problemas derivados de su carácter refractario ya que posee un alto porcentaje de fase cristalina y por lo tanto alta viscosidad, además de una rápida velocidad de cristalización con un 94 % de fracción cristalizada después del sellado a 950°C durante 10 h [8].

### Módulo de Young

A partir de las medidas de resistencia a la flexión empleando un span de 20 mm se ha calculado el módulo de Young de acuerdo a la norma DIN EN 843-2:2007-03 [20] y la expresión 3.51. Los valores se calcularon a partir de los datos a temperatura ambiente de muestras con 24 h de tratamiento térmico para compararlos con los valores obtenidos mediante indentación para el mismo tipo de muestras. Los resultados obtenidos por ambos métodos se resumen en la Figura 7.13.



*Figura 7.13 Módulo de Young calculado a partir de las medidas de resistencia a la flexión para muestras con 24 h de envejecimiento térmico y los valores obtenidos mediante indentación presentados anteriormente.*

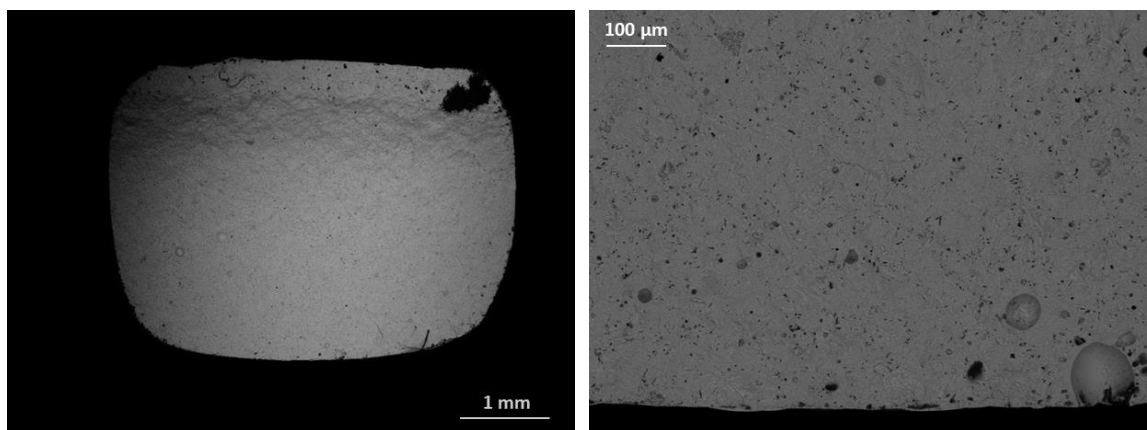
Para la composición de bario se obtienen módulos elásticos de entre 54 y 91 GPa, obteniéndose menor valor de esta propiedad a través de las medidas de flexión. La composición 10B(Sr) muestra el mismo comportamiento, con valores de módulo de Young entre 59 y 96 GPa. Esto es debido a que las indentaciones se realizan en zonas bien densificadas con ausencia de poros, en las medidas de resistencia a la flexión la medidas tienen en cuenta todo el material en conjunto y por tanto su porosidad asociada, de tal manera que el módulo de Young resultante será en general menor [11].

A pesar de que los valores obtenidos a través de las medidas de flexión son menores y que la fiabilidad de los mismos es menor a los obtenidos a través de indentación, estos datos nos ayudan a confirmar la tendencia de esta propiedad entre las dos composiciones ensayadas. De esta manera se confirman los valores ligeramente superiores de la composición 10B(Sr) sobre la composición 7.5B(Ba) como ya vimos en los resultados obtenidos mediante indentación.

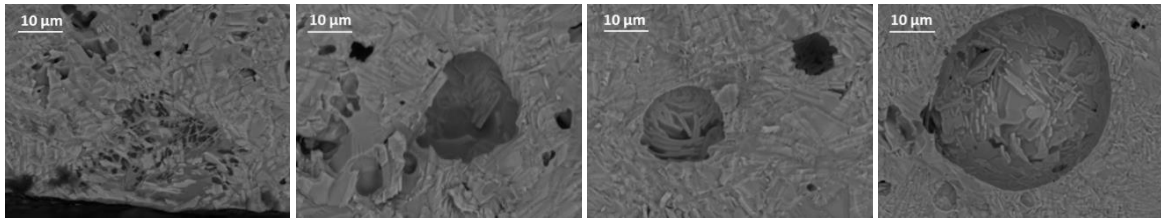
#### 7.4.3 Información fractográfica

Los valores de tensión de fractura obtenidos están directamente relacionados con el mecanismo de fractura y los posibles defectos que lo originan, por ello cobra especial relevancia el estudio fractográfico de las muestras. El estudio de las superficies de fractura se llevó a cabo mediante microscopía electrónica de barrido (MEB). La Figura 7.14 y la Figura 7.15 muestran las superficies de fractura y los tamaños de defectos críticos de las muestras empleadas para la determinación de la tensión de fractura para la composición 7.5B(Ba) y 10B(Sr), respectivamente. En todas las fotografías la parte superior de la muestra corresponde a la zona que sufre fuerzas de compresión y la parte inferior a la zona afectada por fuerzas de tracción por donde se produce la fractura de la muestra.

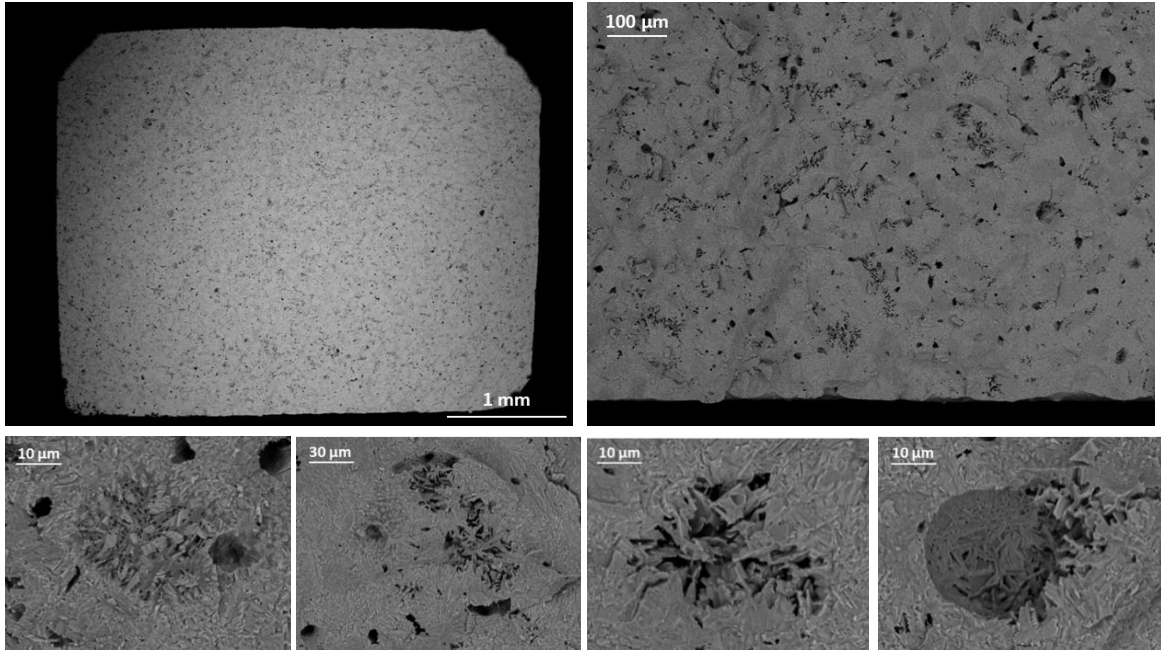
7.5B(Ba) 24 h



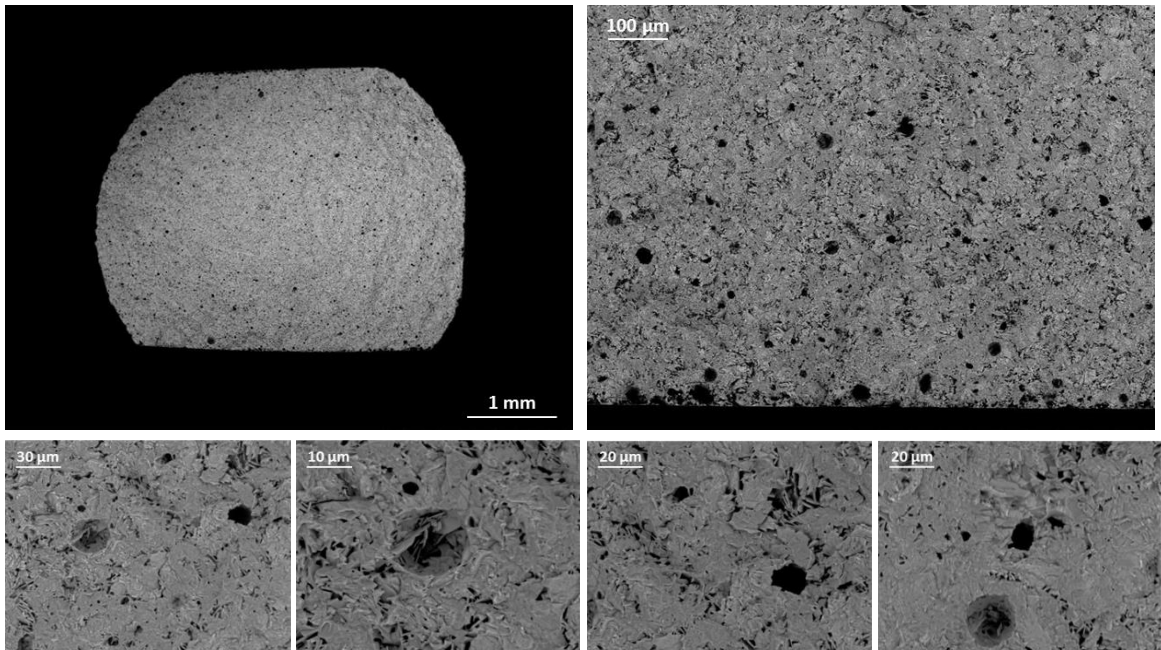




**7.5B(Ba) 100 h**



**7.5B(Ba) 800 h**

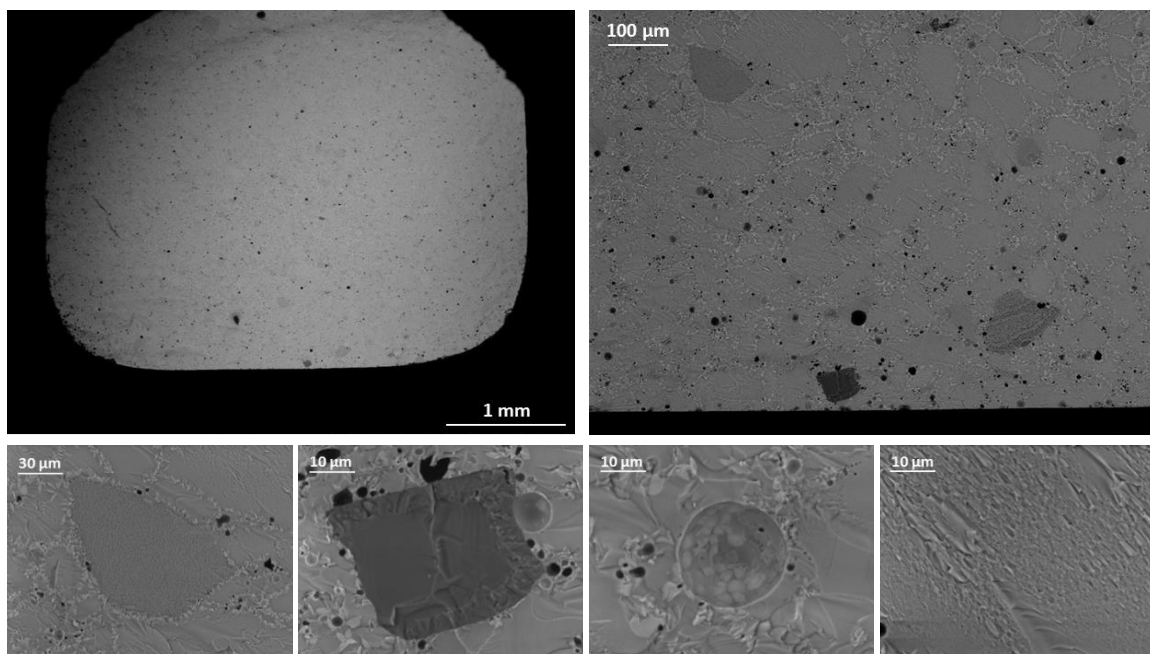


*Figura 7.14 Micrografías MEB de las superficies de fractura de muestras ensayadas a temperatura ambiente de la composición 7.5B(Ba) con tiempos de envejecimiento térmico de 24, 100 y 800 h a 800°C.*

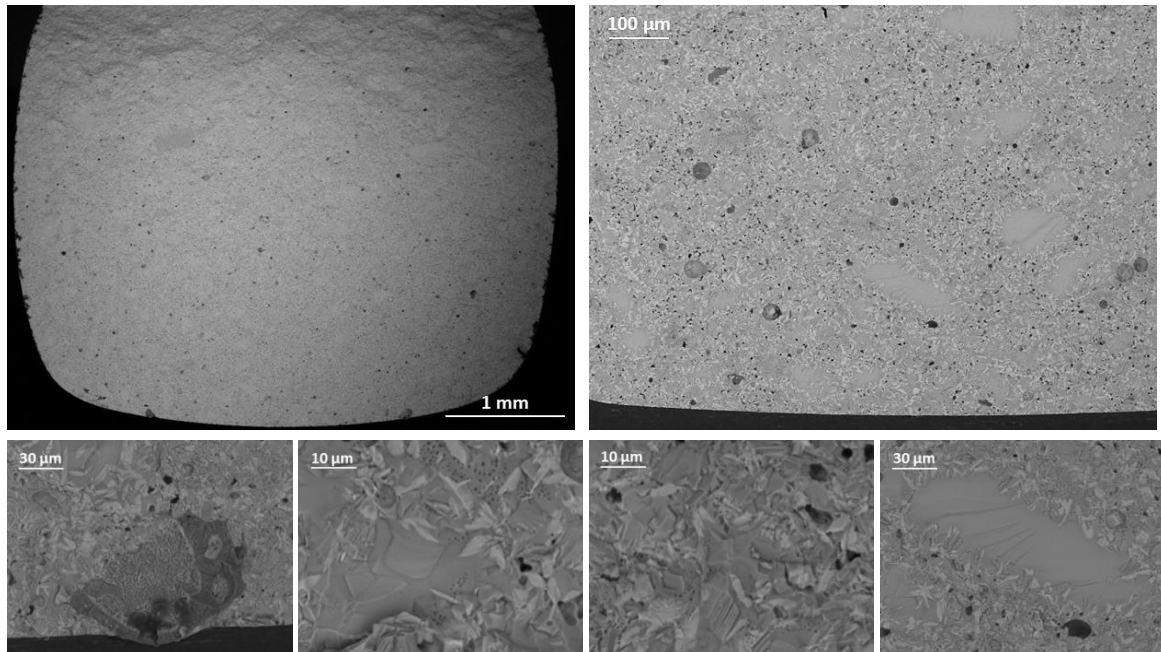
Las micrografías de la composición 7.5B(Ba) (Figura 7.14) muestran un aumento de la rugosidad de la superficie de fractura a medida que aumenta el tiempo de tratamiento térmico y con ello el grado de cristalización del vitrocerámico. A su vez, se observa un aumento de la proporción de los defectos y porosidad en las muestras con 100 y 800 h de tratamiento térmico respecto a la muestras con 24 h, como ya se observó en las medidas de densidad del apartado 7.2. Estos defectos a la vez que aumentan su concentración también se distribuyen de una manera más homogénea y disminuyen su tamaño a medida que aumenta el tiempo de tratamiento térmico y con ello el grado de cristalización.

En todas las muestras de esta composición se observan zonas de cristalización irregular y contracciones locales debido a la precipitación de fases cristalinas con mayor densidad que la vítrea, lo que provoca un ligero aumento de la porosidad como ya se presentó en el capítulo 6. En todos los casos las fracturas muestran porosidad con diferente distribución de tamaño, observándose diámetros de poros entre 5 y 50  $\mu\text{m}$ .

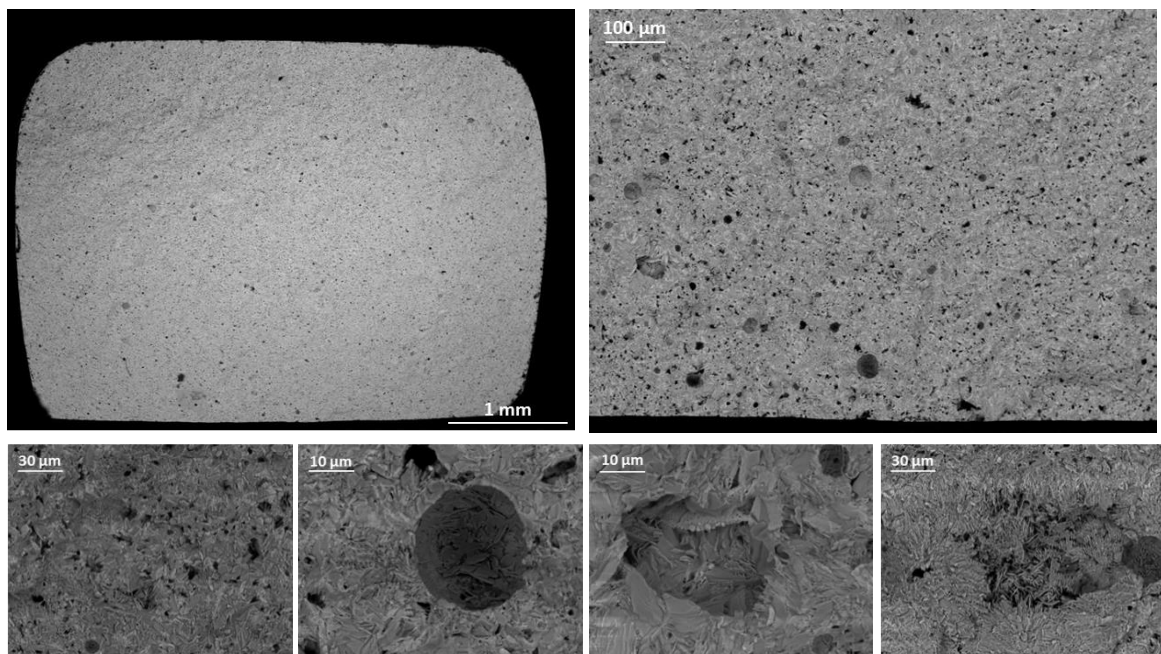
**10B(Sr) 24 h**



**10B(Sr) 100 h**



**10B(Sr) 800 h**



*Figura 7.15 Micrografías MEB de las superficies de fractura de muestras ensayadas a temperatura ambiente de la composición 10B(Sr) con tiempos de envejecimiento térmico de 24, 100 y 800 h a 750°C.*

En el caso de la composición 10B(Sr) (Figura 7.15) se observa una alta presencia de fase vítrea tras 24 h de tratamiento térmico, observándose planos de fractura en las zonas donde se concentra la fase vítrea. El crecimiento cristalino se produce alrededor de los granos de fase vítrea sinterizados. A las 100 h de tratamiento térmico se produce un gran aumento de la

cristalización aunque todavía se ven zonas grandes de vidrio sin cristalizar que ya no se observan tras las 800 h de envejecimiento.

A medida que aumenta el tiempo de envejecimiento aumenta también la rugosidad de la superficie de fractura al igual que en la composición de bario. La cristalización se va homogeneizando y con ello la microestructura del vitrocerámico, a su vez los defectos también se redistribuyen de manera más homogénea en la muestra y disminuyen su tamaño. Aparecen zonas de contracción local como en la composición anterior debido a la precipitación de fases cristalinas con alta densidad, así como poros con menor distribución de tamaño que la composición de bario con tamaños de diámetro entre 5 y 30  $\mu\text{m}$ . La muestra con 800 h de envejecimiento térmico muestra un aumento de la porosidad como ya se observó en las medidas de densidad del apartado 7.2.

Después del análisis de la superficie de fractura de las muestras, se puede concluir que en todos los casos las muestras rompen por un mecanismo de coalescencia de defectos presentes en su microestructura. El aumento de la porosidad observada en las micrografías y en las medidas de densidad confirma que el decrecimiento en la tensión de fractura se produce por este efecto [12,13]. En cambio, se confirma que el aumento de la fiabilidad de estos materiales con el grado de cristalización observado a través del aumento del módulo de Weibull, está relacionado con la disminución del tamaño y forma de los defectos críticos a medida que aumenta el tiempo de envejecimiento térmico del material [16].

## **7.5 Fluencia en compresión a alta temperatura (creep)**

### **7.5.1 Ensayos a velocidad de deformación constante**

Estos ensayos se realizaron con el objetivo de conocer las cargas máximas que soportan los materiales a alta temperatura, de tal manera que estos ensayos no sólo serán un índice de resistencia para los materiales sino que constituirán un punto previo para seleccionar las presiones adecuadas para la realización de los ensayos a carga y temperatura constante. Para la realización de estos ensayos se emplearon muestras cilíndricas de ~ 10 mm de altura, se fijó un 3 % de deformación máxima y una velocidad de deformación constante ( $\dot{\epsilon}$ ) de  $2 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . Las medidas se realizaron a 800°C, la típica temperatura de operación de las pilas SOFC.

La Figura 7.16 muestra las curvas tensión-deformación obtenidas a 800°C para vitrocerámicos con 24 y 100 h de envejecimiento térmico de la composición 7.5B(Ba), donde se observa gran diferencia entre las cargas soportadas por las muestras con 24 y 100 h de tratamiento térmico.

Las muestras con 100 h de envejecimiento soportan altas cargas por encima de los 60 MPa sin presentar deformación plástica, llegando a alcanzar el límite de la célula de carga del equipo y presentando deformaciones totales de en torno al 1%. En cambio las muestras con 24 h de tratamiento térmico alcanzan valores en torno a los 25 MPa sin mostrar deformación plástica, a esta carga presentan una deformación total de en torno al 1.5 %, una vez rebasado el límite elástico de estos materiales la muestra rompe. Las diferencias encontradas entre las muestras de 24 h se pueden explicar debido a pequeñas diferencias en el porcentaje de fase cristalina.

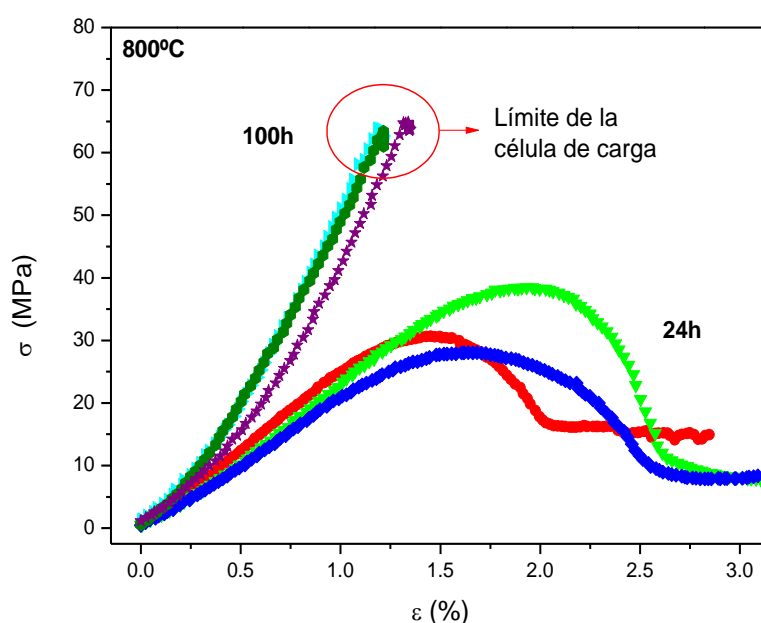


Figura 7.16 Curvas tensión-deformación obtenidas a 800°C para los vitroceraámicos de la composición 7.5B(Ba) con 24 y 100 h de envejecimiento térmico.

Los vitroceraámicos de 24 h de la composición 10B(Sr) fueron descartados tanto para estas medidas como para las medidas a carga constante debido a su alto porcentaje de fase vítrea. Si comparamos las curvas tensión-desplazamiento a 800°C para los vitroceraámicos con 100 h de tratamiento térmico de las dos composiciones ensayadas (Figura 7.17) se observa que presentan gran similitud. Ambos vitroceraámicos llegan a la máxima carga de la célula y se diferencian únicamente en las pendientes de las rectas que están relacionadas con el módulo de Young. Todas las muestras fueron ensayadas en las mismas condiciones, por lo que durante los ensayos se produjo similar deformación del equipo de medida y del porta-muestras de alúmina. Teniendo en cuenta este factor, se puede calcular el módulo elástico aparente ( $E_a$ ) a partir de la zona lineal de las curvas obtenidas para los vitroceraámicos con 100 h de tratamiento térmico de acuerdo a la ecuación:

$$E_a = \frac{\sigma}{\varepsilon} \tag{7.1}$$

Los valores obtenidos de módulo elástico aparente se presentan en la Tabla 7.9 junto con los valores de carga máxima obtenidos a partir de la Figura 7.16 y la Figura 7.17. La pendiente ligeramente mayor para la composición 10B(Sr) coincide con el mayor módulo elástico aparente respecto a la composición 7.5B(Ba). La tendencia de módulo elástico a alta temperatura entre las dos composiciones coincide con la tendencia que se observó en los resultados obtenidos mediante indentación a temperatura ambiente.

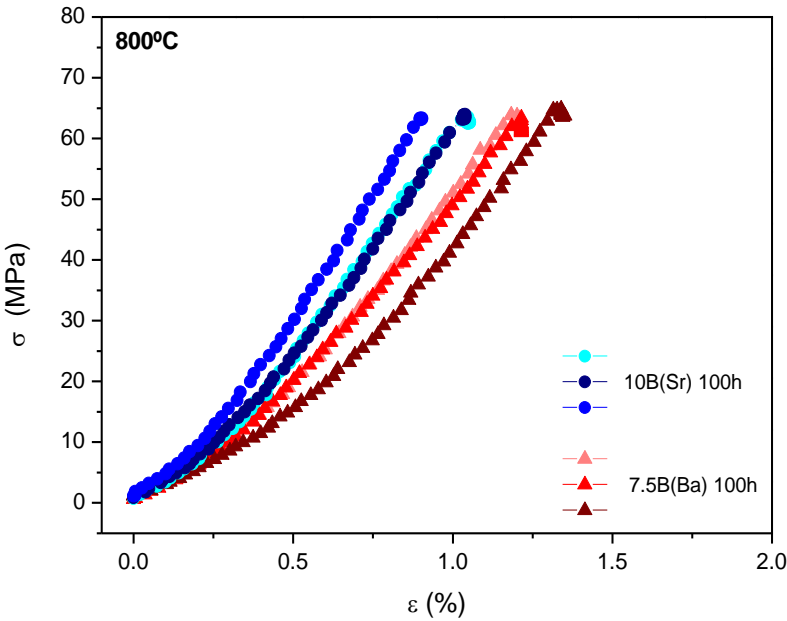


Figura 7.17 Comparación de las curvas tensión-deformación obtenidas a 800°C para los vitrocerámicos con 100 h de envejecimiento térmico para las composiciones 7.5B(Ba) y 10B(Sr).

Tabla 7.9 Carga máxima y módulo de Young obtenido a 800°C a partir de las curvas tensión-desplazamiento.

Composición	Vitrocerámico	Carga máxima (MPa)	E <sub>a</sub> (GPa)
7.5B(Ba)	24 h / 800°C	32 ± 5	-
	100 h / 800°C	64 ± 1	62 ± 2
10B(Sr)	100 h / 750°C	64 ± 1	75 ± 6

7.5.2 Ensayos de deformación a carga constante

A partir de las curvas de deformación frente a tiempo aplicando temperatura y carga constante se ha calculado la velocidad de deformación. La Figura 7.18 muestra la deformación

de los vitrocerámicos de 24 h de la composición 7.5B(Ba) a 800°C empleando una carga de 10 y 20 MPa. El vitrocerámico de 24 h con un porcentaje de fase vítrea de ~ 25 % muestra una rápida deformación cuando se le aplica una carga de 20 MPa con un fallo de la muestra tras 8 minutos de ensayo, lo cual es de esperar ya que como se observó en los ensayos a velocidad de deformación constante estas muestras soportaban una carga de ~ 25 MPa sin presentar deformación plástica. Cuando la carga se reduce a la mitad el comportamiento del vitrocerámico de 24h mejora considerablemente y la muestra soporta un tiempo total de ensayo de 2h 40 min antes del fallo de la misma. El resto de muestras de vitrocerámicos con 100 h de tratamiento térmico no fallaron durante todo el tiempo de ensayo limitado a 6 h.

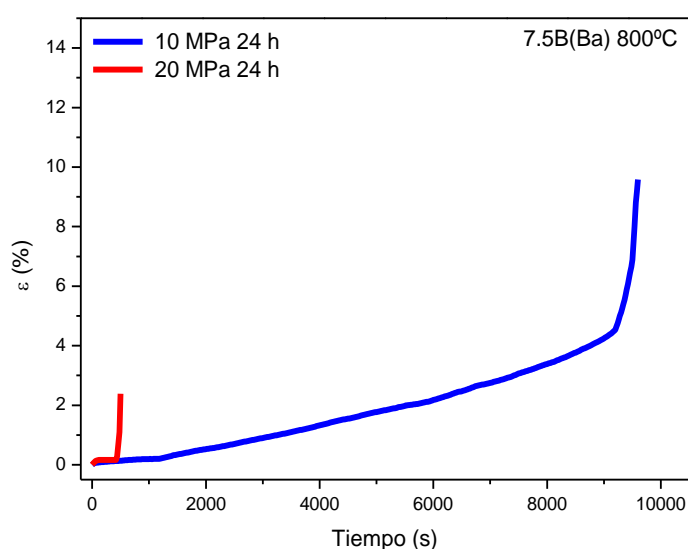


Figura 7.18 Curva deformación-tiempo para vitrocerámicos de la composición 7.5B(Ba) con 24h de envejecimiento.

La Tabla 7.10 resume los datos obtenidos del ensayo deformación frente a tiempo realizado solo para la composición 10B(S) con 100 de envejecimiento térmico. A partir de la velocidad de deformación obtenida en el estado estacionario o creep secundario se puede calcular la viscosidad de los vitrocerámicos de acuerdo a la expresión 3.73.

Tabla 7.10 Resultados obtenidos a partir del ensayo a carga y temperatura constante.

Composición	Vitrocerámico	Temperatura (°C)	$\sigma$ (MPa)	$\dot{\epsilon}$ ( $s^{-1}$ )	Log $\eta$ (dPa.s)
10B(Sr)	100h/750°C	750	20	$6.6 \cdot 10^{-8}$	~ 15

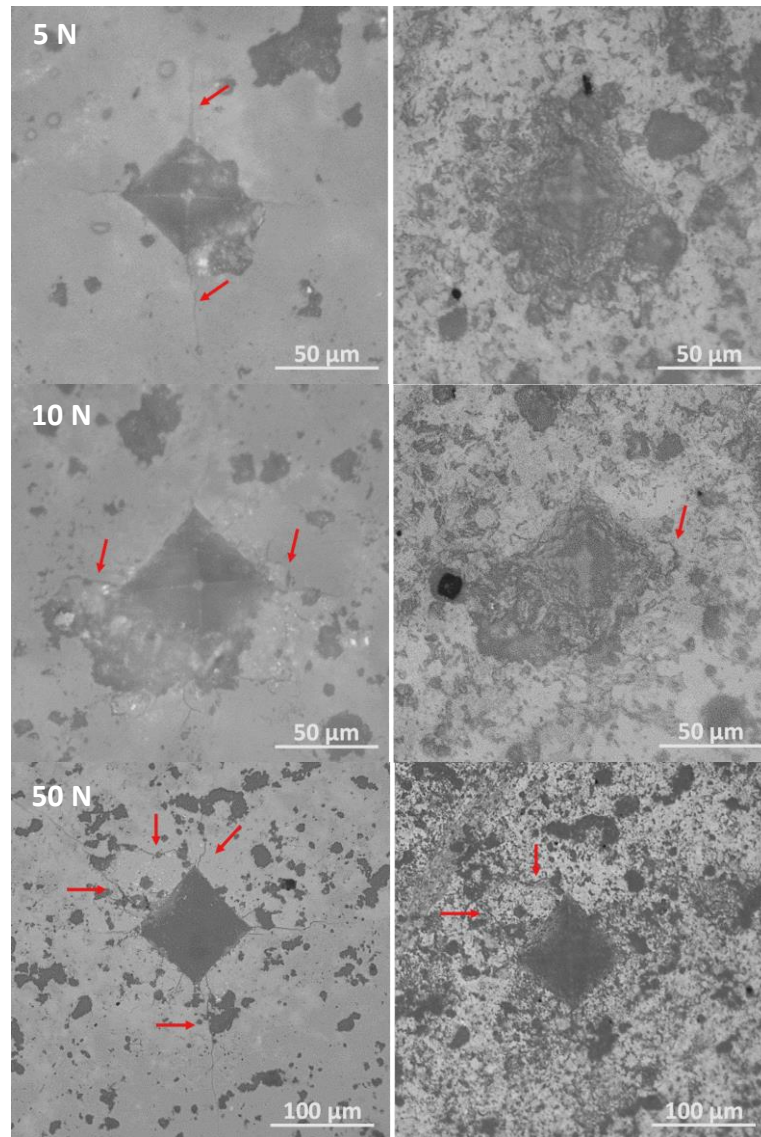
Como es de esperar al aumentar el grado de cristalización de los vitrocerámicos, la resistencia a alta temperatura aumenta, como ya hemos visto anteriormente. Con este aumento se produce una disminución considerable de la velocidad de deformación baja del orden de  $\sim 10^{-8} \text{ s}^{-1}$ , la cual está relacionada con un aumento de la viscosidad en torno a valores de  $\sim 10^{15} \text{ dPa.s}$ .

### **7.6 Self-healing o auto-curado**

Para la determinación de la capacidad de auto-curado de los vitrocerámicos obtenidos se han realizado indentaciones a tres cargas distintas para inducir grietas de distinto grosor en el vitrocerámico, estas grietas fueron registradas mediante microscopía óptica. Posteriormente se realizó un tratamiento térmico a una temperatura superior a la temperatura típica de operación de la pila para favorecer la fluencia de la fase vítrea residual y el posible llenado de las grietas producidas. Las cargas empleadas fueron 5, 10 y 15 N aplicadas durante 15 s sobre la superficie pulida de los vitrocerámicos y el tratamiento térmico elegido para ambas composiciones fue de 10 h a 850°C. Después del tratamiento térmico seleccionado se volvió a estudiar las grietas para compararlas con las observadas previamente y poder evaluar el grado de auto-curado de los materiales investigados. Esta propiedad se evaluó sobre los vitrocerámicos con 100 h de tratamiento térmico de ambas composiciones, ya que es relevante conocer si los vitrocerámicos con un alto grado de cristalización y por tanto, con una resistencia adecuada a alta temperatura pueden presentar aún la propiedad de auto-curado.

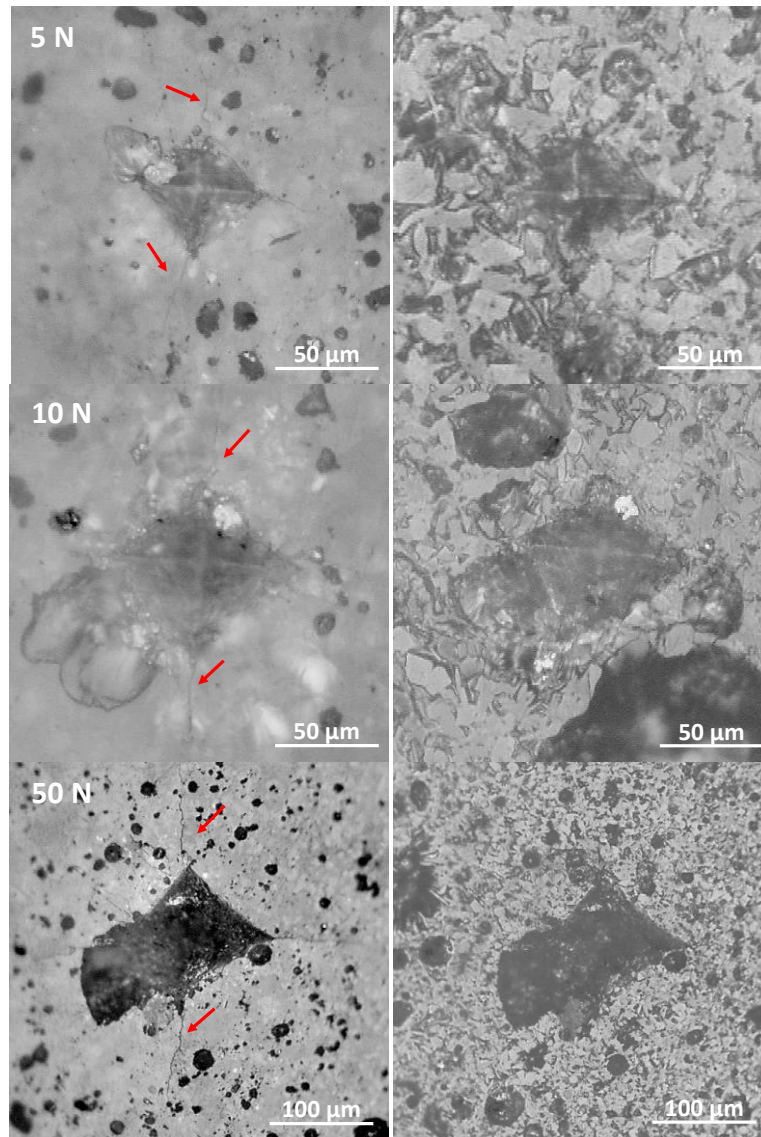
La Figura 7.19 muestra los resultados después de las indentaciones (izquierda) y después del tratamiento térmico de auto-curado (derecha) para la composición 7.5B(Ba). Si nos fijamos en las imágenes de la izquierda se pueden ver las grietas producidas después de las indentaciones, tras el tratamiento térmico de auto-curado las grietas disminuyen en todos los casos estudiados llegando incluso a desaparecer en algunos casos. En el caso de las indentaciones de 50 N disminuyen su longitud pero no desaparecen del todo. En el caso de las indentaciones a 10 N todas las grietas disminuyen de tamaño y algunas se rellenan completamente y desaparecen. Para las grietas producidas a 5 N se observa un auto-curado total de las grietas radiales de la indentación e incluso se observa el relleno parcial de la huella de indentación.





*Figura 7.19 Indentaciones a distinta carga (5, 10 y 15 N) antes (izquierda) y después (derecha) del tratamiento de auto-curado en una muestra de la composición 7.5B(Ba) con 100 h de envejecimiento térmico a 800°C.*

La Figura 7.20 muestra los resultados después de las indentaciones (izquierda) y después del tratamiento térmico de auto-curado (derecha) para la composición 10B(Sr). En las imágenes de la izquierda se observan las grietas típicas producidas después de las indentaciones y a la derecha se presentan las indentaciones tras el tratamiento térmico de auto-curado, en este caso las grietas desaparecen en todos los ensayos independientemente de la carga empleada. Esta composición sufre una fuerte recristalización tras el proceso de self-healing que hace que la superficie adquiera una alta rugosidad por lo que la obtención de buenas imágenes resulta complicada. En el caso de las indentaciones de 50 N todas las grietas se rellenan, para las indentaciones realizadas a menor carga (5 y 10 N) también desaparecen las grietas pero en este caso se observa también un relleno parcial de la huella de indentación.



*Figura 7.20 Indentaciones a distinta carga (5, 10 y 15 N) antes (izquierda) y después (derecha) del tratamiento de auto-curado en una muestra de la composición 10B(Sr) con 100 h de envejecimiento térmico a 750°C.*

En función de los resultados obtenidos, ambos vitrocerámicos presentan adecuadas propiedades de auto-curado, aunque el vitrocerámico de la composición de estroncio presenta mejores propiedades de self-healing debido a su mayor porcentaje de fase vítrea residual que es la principal responsable de este proceso. El tratamiento térmico seleccionado para el curado de las grietas se debe ajustar de acuerdo al grado de cristalización del vitrocerámico y la longitud y profundidad de las grietas que se deseen reparar. La temperatura estará limitada por el resto de materiales que componen la pila de tal manera que no sea tan alta como para causar la degradación de los mismos.

## 7.7 Conclusiones

A lo largo de este capítulo se ha realizado una completa caracterización mecánica de los vitrocerámicos seleccionados, de la cual destacan los puntos comentados a continuación.

El estudio micro-estructural confirma la diferente velocidad de cristalización entre las dos composiciones vítreas y un aumento de tamaño de cristal y porosidad con el tiempo de tratamiento térmico. A su vez el estudio composicional mediante análisis puntual y mapeo por EDX confirma la evolución de las fases cristalinas observadas por DRX en el capítulo 6. Excepto para la fase  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ , mediante EDX se detectó deficiencia en Sr en esta fase sugiriéndose la presencia de  $\text{SrMgSi}_2\text{O}_6$  en lugar de la anterior. Estas fases no pudieron ser detectadas mediante DRX ya que son isomorfas y poseen el mismo patrón de difracción.

La dureza obtenida de los materiales vítreos y vitrocerámicos se encuentra entre 7.3 y 9.1 GPa, estos valores están por encima de los reportados en la bibliografía para materiales destinados al mismo propósito. Se observa una pequeña tendencia a la disminución de los valores con el grado de cristalización, especialmente en la composición 10B(Sr). En el caso del módulo de Young los valores varían entre 88 y 100 GPa, encontrándose valores similares en la literatura para la composición 7.5B(Ba), en cambio, la composición 10B(Sr) presenta valores superiores a los observados en la bibliografía. En esta última propiedad no se observa disminución de los valores con el aumento de la cristalización. Para ambas propiedades los valores muestran ligera dependencia de la carga aplicada y un aumento de la desviación de los mismos cuando aumenta el tiempo de envejecimiento del vitrocerámico debido a una dispersión en la homogeneidad de la composición entre el vidrio y los vitrocerámicos finales. En todos los casos los valores de la composición 10B(Sr) fueron superiores a la composición 7.5B(Ba).

Los valores de resistencia a la fractura obtenidos a temperatura ambiente se encuentran entre los 86 y 63 MPa, presentándose valores superiores en muestras poco cristalizadas (24 y 100 h) para la composición de estroncio. Tras largos tiempos de cristalización (800 h) los valores de resistencia a la fractura muestran valores similares entre las dos composiciones. La tendencia de los valores es a disminuir a medida que aumenta el tiempo de tratamiento térmico relacionado con un aumento de la porosidad de material. Los valores obtenidos con un menor span (20 mm) presentan valores superiores al span de 30 mm de entre 101 y 61 MPa, que concuerdan con las simulaciones propuestas. Como es de esperar para la configuración de 4-puntos se predicen valores inferiores que con las dos configuraciones anteriores, entre 65 y 53 MPa. Los valores encontrados en la literatura son similares a los presentados a lo largo del capítulo.

El módulo de Weibull obtenido para los valores ensayados en 3-puntos con un span de 30 mm muestra un gran aumento de más del doble, desde  $\sim 6$  hasta  $\sim 14$ , en ambas composiciones desde el estado inicial (24 h de envejecimiento) hasta el considerado muy cristalizado (800 h), obteniendo una mayor fiabilidad de los valores y por ende del material a medida que aumenta la cristalización del mismo. El aumento de módulo se relaciona con una disminución en la forma y tamaño de los defectos críticos, que son los responsables de la ruptura del material.

Debido a un efecto de reforzamiento de la fase cristalina en las muestras más cristalizadas (800 h) los valores de resistencia a la fractura a alta temperatura (800°C) presentan valores muy altos de 72 y 84 MPa, siendo superiores los vales mostrados por la composición 10B(Sr). Los valores obtenidos son aproximadamente un 50 % superiores a los encontrados en la bibliografía excepto para el vitrocerámico B (90 MPa) que presenta un valor ligeramente superior al de la composición 10B(Sr), aunque los vitrocerámicos de la composición B presentan otros inconvenientes derivados de su alto carácter refractario.

La información fractográfica muestra similar resultado para ambas composiciones, de tal manera que a medida que aumenta el tiempo de tratamiento térmico aumentan los defectos en las muestras pero estos se distribuyen de forma más homogénea y disminuyen su tamaño confirmando de esta manera el comportamiento que describía la evolución del módulo de Weibull y los valores de resistencia a la fractura a temperatura ambiente. Todas las muestras rompen por coalescencia de defectos.

El estudio de fluencia a compresión muestra un aumento de la resistencia a alta temperatura de aproximadamente el doble, de 32 a 64 MPa, entre los vitrocerámicos envejecidos 24 y 100h. Las viscosidades a alta temperatura de estos materiales presentan valores muy altos, superiores a los requerimientos para los sellos SOFC en el rango de temperaturas de operación de la pila ( $\log \eta = 9$  dPa.s).

Por último, el comportamiento de auto-curado ha sido confirmado en ambas composiciones con un tiempo de cristalización de 100 h aunque el tratamiento térmico requerido debe ser ajustado en cada caso dependiendo de la composición del sello y la fuga detectada. La composición 10B(Sr) presenta mejor capacidad de auto-curado debido a su mayor porcentaje de fase vítrea.

## 7.8 Referencias

- [1] L. Zhan-Jun, Z. Hong-Wu, S. Meng, S. Jiang-Shan, F. Hai-Xia, A facile and effective method to prepare long-persistent phosphorescent nanospheres and its potential application for in vivo imaging, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 24713–24720. doi:10.1039/c2jm35650c.
- [2] D. Jia, W. Jia, Y. Jia, Long persistent alkali-earth silicate phosphors doped with Eu<sup>2+</sup>, Nd<sup>3+</sup>, *J. Appl. Phys.* 101 (2007) 1–6. doi:10.1063/1.2409767.
- [3] X. Fu, L. Fang, S. Niu, H. Zhang, Luminescence properties and energy transfer investigations of SrMgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>:Ce,Tb phosphors, *J. Lumin.* 142 (2013) 163–166. doi:10.1016/j.optmat.2014.01.023.
- [4] A.S. Povarennykh, *Hardness of Minerals*, Akad. Nauk USSR, Kiev, 1963.
- [5] A.M. Kalinkin, E. V Kalinkina, The Mechanosorption of Carbon Dioxide by Magnesium , Calcium , and Strontium Metasilicates, *Russ. J. Phys. Chem. A.* 84 (2010) 1585–1591. doi:10.1134/S0036024410090256.
- [6] F. Heydari, A. Maghsoudipour, Z. Hamnabard, S. Farhangdoust, Mechanical properties and microstructure characterization of zirconia nanoparticles glass composites for SOFC sealant, *Mater. Sci. Eng. A.* 552 (2012) 119–124. doi:10.1016/j.msea.2012.05.019.
- [7] E. Axinte, Glasses as engineering materials: A review, *Mater. Des.* 32 (2011) 1717–1732. doi:10.1016/j.matdes.2010.11.057.
- [8] Y. Zhao, J. Malzbender, S.M. Gross, The effect of room temperature and high temperature exposure on the elastic modulus, hardness and fracture toughness of glass ceramic sealants for solid oxide fuel cells, *J. Eur. Ceram. Soc.* 31 (2011) 541–548. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2010.10.032.
- [9] H. Abdoli, P. Alizadeh, D. Boccaccini, K. Agersted, Fracture toughness of glass sealants for solid oxide fuel cell application, *Mater. Lett.* 115 (2014) 75–78. doi:10.1016/j.matlet.2013.10.013.
- [10] G.D. Quinn, Weibull strength scaling for standardized rectangular flexure specimens, *J. Am. Ceram. Soc.* 86 (2003) 508–510. doi:10.1111/j.1151-2916.2003.tb03329.x.

- [11] Y. Zhao, Thermo-Mechanical Properties of Glass-Ceramic Solid Oxide Fuel Cell Sealant Materials, 2013.
- [12] E.V. Stephens, J.S. Vetrano, B.J. Koeppel, Y. Chou, X. Sun, M. a. Khaleel, Experimental characterization of glass–ceramic seal properties and their constitutive implementation in solid oxide fuel cell stack models, *J. Power Sources*. 193 (2009) 625–631. doi:10.1016/j.jpowsour.2009.02.080.
- [13] W. Liu, X. Sun, M. Khaleel, Predicting Young’s modulus of glass/ceramic sealant for solid oxide fuel cell considering the combined effects of aging, micro-voids and self-healing, *J. Power Sources*. 185 (2008) 1193–1200. doi:10.1016/j.jpowsour.2008.07.017.
- [14] H.-T. Chang, C.-K. Lin, C.-K. Liu, Effects of crystallization on the high-temperature mechanical properties of a glass sealant for solid oxide fuel cell, *J. Power Sources*. 195 (2010) 3159–3165. doi:10.1016/j.jpowsour.2009.12.008.
- [15] H.-T. Chang, C.-K. Lin, C.-K. Liu, S.-H. Wu, High-temperature mechanical properties of a solid oxide fuel cell glass sealant in sintered forms, *J. Power Sources*. 196 (2011) 3583–3591. doi:10.1016/j.jpowsour.2010.12.035.
- [16] C.-K. Lin, K.-L. Lin, J.-H. Yeh, W.-H. Shiu, C.-K. Liu, R.-Y. Lee, Aging effects on high-temperature creep properties of a solid oxide fuel cell glass-ceramic sealant, *J. Power Sources*. 241 (2013) 12–19. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.04.088.
- [17] J. Salem, R. Tandon, Test method variability in slow crack growth properties of sealing glasses, *Int. J. Fatigue*. 32 (2010) 557–564. doi:10.1016/j.ijfatigue.2009.07.018.
- [18] Y. Zhao, J. Malzbender, Elevated temperature effects on the mechanical properties of solid oxide fuel cell sealing materials, *J. Power Sources*. 239 (2013) 500–504. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.04.043.
- [19] J. Malzbender, Y. Zhao, Flexural strength and viscosity of glass ceramic sealants for solid oxide fuel cell stacks, *Fuel Cells*. 12 (2012) 47–53. doi:10.1002/fuce.201100116.
- [20] DIN EN 843-2:2007-03. Advanced technical ceramics - Mechanical properties of monolithic ceramics at room temperature - Part 2: Determination of Young’s modulus, shear modulus and Poisson's ratio, (2007).

## **CAPÍTULO 8**

---

### **Estabilidad y propiedades de las uniones**





## 8 Estabilidad y propiedades de las uniones

El proceso de sellado es clave en la obtención de buenas uniones entre los materiales de la pila y el sello vitrocerámico, de esta unión dependen propiedades tan importantes como la estanqueidad. Una mala estanqueidad afectará negativamente al funcionamiento y contribuirá a la degradación de la pila. La calidad de las uniones también puede afectar a la resistencia de las mismas frente a las atmósferas oxidantes y reductoras que coexisten en la pila SOFC, ya que si el vidrio no sella adecuadamente pueden quedar zonas de fácil acceso para los gases en las uniones sello/acero interconector y sello/electrolito, favoreciéndose así la degradación de las interfases y por lo tanto de la unión a través de la formación de productos de corrosión como se ha observado previamente en el capítulo 5. Además el sello y por lo tanto, sus uniones con los materiales de la pila deben soportar distintas tensiones mecánicas derivadas de la configuración plana y de su carácter modular, entre las que destacan fuerzas de compresión y tracción [1]. Otra cualidad necesaria en los sellos es el aislamiento eléctrico entre las unidades de repetición, por lo que el sello no sólo debe ser un buen aislante eléctrico, sino que también las uniones con los materiales de la pila deben ser aislantes.

Teniendo en cuenta todos los factores mencionados anteriormente, a lo largo de este capítulo se han realizado diversos estudios para mejorar la calidad de las uniones y medir sus propiedades. Primero se han optimizado las condiciones de sellado para cada composición, una vez obtenidas uniones optimizadas se ha determinado la estanqueidad de las mismas en función del grado de cristalización del sello, su ciclado térmico y la influencia de la atmósfera reductora sobre esta propiedad. También se ha estudiado la resistencia eléctrica a alta temperatura de las uniones. Posteriormente, se ha evaluado la compatibilidad química de las uniones sello vitrocerámico/acero y sello vitrocerámico/electrolito mediante el análisis de las secciones transversales a través de microscopía electrónica de barrido y análisis puntual por EDX, estudiándose la estabilidad de las uniones frente al grado de cristalización del sello, la resistencia de la misma al ciclado térmico y la influencia en la unión de la atmósfera reductora. A continuación, se ha determinado la resistencia a la tracción de las uniones a temperatura ambiente, evaluándose la influencia del espesor del sello y del tiempo de envejecimiento del mismo en esta propiedad. Por último, se estudió la resistencia de las uniones a la flexión mediante medidas en 4-puntos tanto a temperatura ambiente como a alta temperatura variándose el espesor del sello. Este trabajo se desarrolló durante estancias de investigación desarrolladas en Forschungszentrum Jülich (Alemania) en colaboración con los institutos: ZEA-1, IEK-2 e IEK-1.

### **8.1    *Sustratos para el sellado***

Como se ha comentado a lo largo de esta tesis, por lo general el sello está en contacto directo con el electrolito de la media celda que en nuestro caso es 8YSZ (Zirconia estabilizada con un 8 % molar de Itria, Yttria-Stabilized-Zirconia) y el material interconector para el que se emplearán dos aceros: Crofer22APU y Crofer22H (ThyssenKrupp AG), que poseen composición y propiedades similares por lo que en principio no se observarán diferencias de adherencia en la superficie de los mismos. En el capítulo 3 se detalla la composición de los dos aceros y principales diferencias entre ambos.

### **8.2    *Sellado y estanqueidad***

La aplicación del polvo de vidrio se ha realizado empleando 3 técnicas distintas: mediante un robot dispensador empleando tecnología de pasta, mediante serigrafía o “screen printing” y una nueva aproximación para la aplicación de estos materiales como es el sellado asistido por láser que se estudiará a lo largo del capítulo 9.

Para la obtención de uniones estancas el polvo de vidrio se aplicó empleándose un robot dispensador, de acuerdo al procedimiento descrito en el apartado 3.4.2. En este caso se empleó como acero Crofer22APU. El tamaño de partícula del polvo de vidrio empleado en las uniones fue el tamaño fino, que en ambas composiciones posee un  $D(v,0.5) = 13 \mu\text{m}$ .

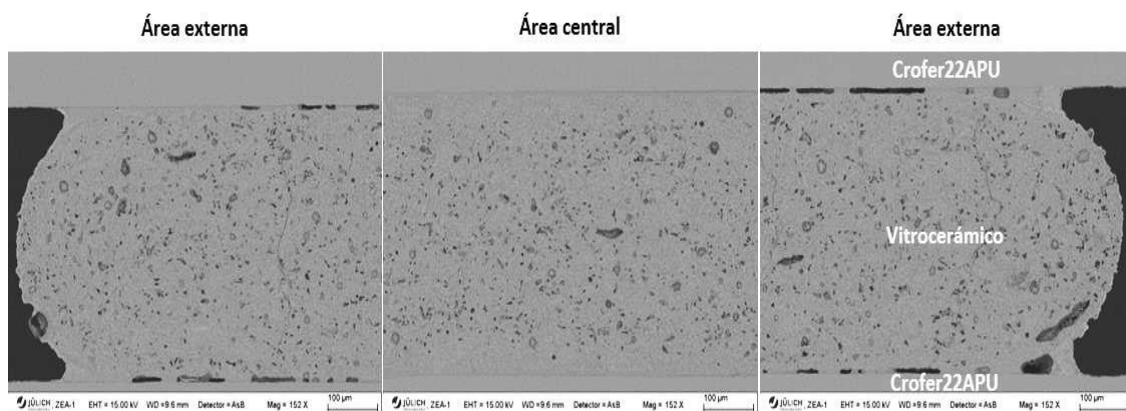
Inicialmente se empleó el sellado típico de los vidrios desarrollados en el centro de investigación Forschungszentrum Jülich [2], la Tabla 8.1 recoge el programa de sellado empleado, estanqueidad, espesor final del sello y viscosidad del vidrio durante el sellado. Como se puede observar la composición 10B(Sr) presenta una excelente estanqueidad de  $10^{-9}$  mbar·l /s, incluso superior a la requerida ya que los requerimientos de estanqueidad para estos materiales deben ser  $\leq 10^{-7}$  mbar·l /s por cm de unión [3]. El espesor final del sello es de  $\sim 215 \mu\text{m}$  que se ajusta al espesor deseado del sello en la pila que en este caso oscila entre las 200 y 250  $\mu\text{m}$ . En cambio, la composición 7.5B(Ba) presenta una estanqueidad baja de  $10^{-4}$  mbar·l /s y un espesor de  $\sim 430 \mu\text{m}$ , esta composición presentan un mayor espesor del sello debido a su alta velocidad de cristalización y por lo tanto, mayor viscosidad que ya fue observada en los Capítulos 6 y 7. Las viscosidades alcanzadas durante el sellado de acuerdo a las curvas viscosidad-temperatura obtenidas en el Capítulo 6 y presentadas en la Tabla 8.1, revelan una buena mojabilidad del sustrato, ya que para obtener una unión adecuada el vidrio debe presentar viscosidades en el rango  $10^4$ - $10^7$  dPa·s [3]. La apropiada viscosidad del vidrio 7.5B(Ba) a 850°C ( $\log \eta \sim 5.6$ ) para la obtención de una buena mojabilidad del acero

confirma, de nuevo, la rápida cristalización de esta composición que conlleva un rápido aumento de la viscosidad al aumentar la fracción cristalina [4] obteniéndose una mala mojabilidad del substrato, un alto espesor del sello que repercuten en la baja estanqueidad de la unión. La unión de esta última composición se embutió, corto y pulió para la investigación de las interfaces entre el sello y el vitrocerámico.

*Tabla 8.1 Sellado, estanqueidad y espesor final de las uniones acero/vitrocerámico/acero.*

Composición	Programa de Sellado	Estanqueidad (mbar·l/s)	Espesor final ( $\mu\text{m}$ )	Log $\eta$ (dPa.s)
7.5B(Ba)	850°C /10 h /800 g / aire	$\leq 10^{-4}$	430	$\sim 5.6$
10B(Sr)		$\leq 10^{-9}$	215	$\sim 5.5$

La Figura 8.1 presenta una vista general de la unión acero/vitrocerámico/acero de la composición 7.5B(Ba) sellada a 850°C durante 10 h, en la que se observa buena adherencia en la zona central de la unión pero no en los extremos en los que se observan grandes huecos entre el acero y el sello vitrocerámico que pueden ser una de las razones de las mala estanqueidad de esta unión. El vitrocerámico presenta, sin embargo, una buena densificación.



*Figura 8.1 Sección transversal de la unión acero/vitrocerámico/acero de la composición 7.5B(Ba) sellada a 850°C durante 10h.*

La Figura 8.2 A muestra una ampliación de la interfase entre el acero y el vitrocerámico de la unión de la composición 7.5B(Ba) y la Figura 8.2 B presenta el análisis químico lineal mediante EDX de esta interfase. La Figura 8.2 A confirma la buena densificación del vitrocerámico, con presencia de algunos pequeños poros y defectos. En la interfase con el acero, tanto en la superior como en la inferior, se observa una capa de aproximadamente  $\sim 5 \mu\text{m}$  con ausencia de cristalización. Tras el análisis a lo largo de una línea de la interfase vitrocerámico/acero

(Figura 8.2 B) se observa una capa de  $\sim 1\text{-}2\ \mu\text{m}$  que contiene Cr, Mn, O revelando la posible formación de espinela de  $(\text{Mn}, \text{Cr})_3\text{O}_4$  [5,6]. En la capa de fase vítrea residual se observa una ligera presencia de Cr difundido desde el acero hacia el sello vitrocerámico. A medida que nos alejamos de la interfase se diferencian químicamente los cristales de las fases de silicato de bario correspondientes a cristales con un contraste más claro y las de silicato de bario y magnesio ( $\text{BaMg}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ) que poseen un contraste más oscuro con enriquecimiento en Mg.

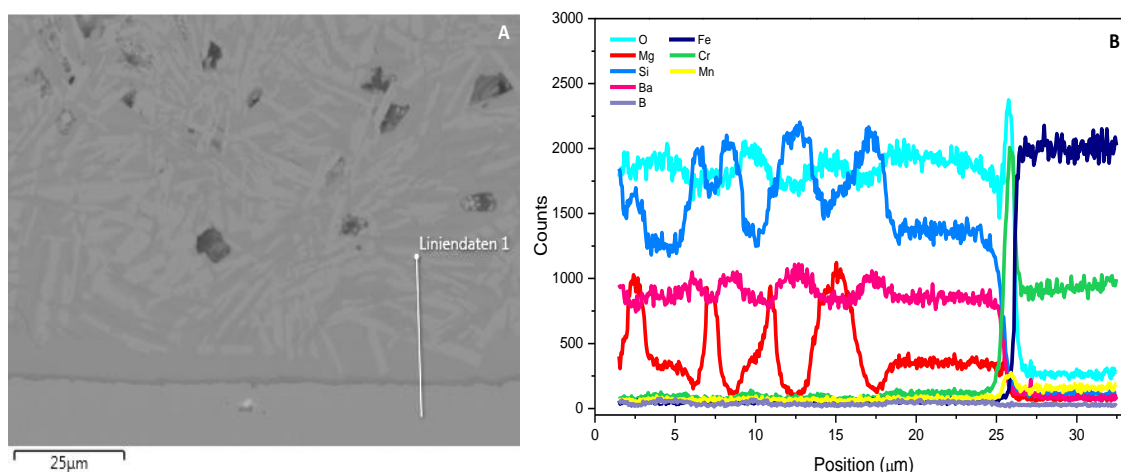


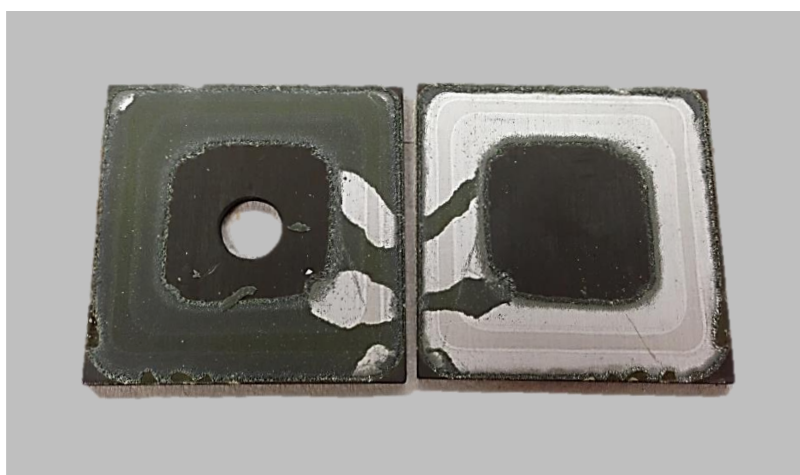
Figura 8.2 A) Ampliación de la interfase acero/vitrocerámico y B) análisis a lo largo de una línea mediante EDX de la unión de la composición 7.5B(Ba).

Con el objetivo de mejorar la estanqueidad de la composición 7.5B(Ba) se emplearon distintos programas de sellado empleándose mayores temperaturas y presiones para favorecer el reblandecimiento y la mojabilidad sobre el acero obteniéndose una mejor unión y por lo tanto, una mejora en la estanqueidad del sello, favoreciéndose así la cinética del proceso de sellado. Los experimentos realizados se resumen en la Tabla 8.2. Al aumentar la temperatura de sellado y el peso aplicado la estanqueidad mejora notablemente, en el sellado realizado a  $950^\circ\text{C}$  aplicando 1200 g se mejora la estanqueidad en 2 órdenes de magnitud obteniéndose un valor de  $10^{-6}\ \text{mbar}\cdot\text{l/s}$ , pero esta estanqueidad todavía se encuentra ligeramente por debajo de los requerimientos.

Tabla 8.2 Programas de sellado empleados para mejorar la estanqueidad de la composición 7.5B(Ba).

Programa de Sellado	Estanqueidad ( $\text{mbar}\cdot\text{l/s}$ )	Espesor final ( $\mu\text{m}$ )	Log $\eta$ ( $\text{dPa}\cdot\text{s}$ )
$950^\circ\text{C} / 10\ \text{h} / 1200\ \text{g} / \text{aire}$	$\leq 10^{-6}$	200	4.0
$1000^\circ\text{C} / 10\ \text{min} + 850^\circ\text{C} / 10\ \text{h} / 1200\ \text{g} / \text{aire}$	$\leq 10^{-7}$	150-200	3.4
$1050^\circ\text{C} / 10\ \text{min} + 850^\circ\text{C} / 10\ \text{h} / 1200\ \text{g} / \text{aire}$	$\leq 10^{-10}$	150-200	2.7

Los siguientes experimentos se centraron en aumentar más la temperatura pero en este caso sólo durante un periodo corto de tiempo (10 min) ya que el acero a partir de los 1000°C puede reblandecer, tras el sellado inicial se aplicó un tratamiento a menor temperatura (850°C) para que el sello adquiriera un cierto grado de cristalización y con ello estabilidad mecánica a alta temperatura. La estanqueidad alcanzada en estos dos últimos experimentos es de  $10^{-7}$  y  $10^{-10}$  mbar·l/s obtenidas a 1000 y 1050°C, respectivamente. En estos casos los valores de estanqueidad se mejoran en 3 y 6 órdenes de magnitud, respectivamente, cumpliéndose en ambos casos los requerimientos de estanqueidad de  $\leq 10^{-7}$  mbar·l/s. A pesar de los excelentes valores de estanqueidad obtenidos a 1050°C se decidió utilizar una temperatura ligeramente menor de 1000°C para los sellos finales debido a la alta difusión del cromo procedente del acero hacia el vitrocerámico como se observa en el color verde que adquiere el sello vitrocerámico en la Figura 8.3, esta figura muestra una unión de la composición 7.5B(Ba) sellada a 1050°C y abierta para su inspección.



*Figura 8.3 Un  n acero/vitroceraámico/acero de la composición 7.5B(Ba) sellada a 1050  C abierta para su inspección.*

Una vez seleccionados los programas de sellado adecuados para ambas composiciones se sellaron dos uniones de cada composición empleando acero Crofer22H para comprobar que no hubiese diferencias en la estanqueidad entre el uso de un acero u otro y por lo tanto, diferencias de adherencia entre los mismos, los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 8.3. Se obtuvieron los mismos valores de estanqueidad empleando distintos aceros, por lo que no se observan diferencias en términos de adherencia entre el uso de un acero u otro.

Tabla 8.3 Estandueidad de las uniones en función del acero interconector empleado.

Composición	Acero	Programa de sellado	Estandueidad (mbar·l/s)	Espesor final (μm)
7.5B(Ba)	Crofer22APU	1000°C / 10 min + 850°C/	$\leq 10^{-7}$	150-200
	Crofer22H	10 h / 1200 g /aire	$\leq 10^{-7}$	150-200
10B(Sr)	Crofer22APU	850°C /10 h /800 g / aire	$\leq 10^{-9}$	215
	Crofer22H		$\leq 10^{-9}$	200-250

### 8.2.1 Evolución de la estandueidad con el grado de cristalización y ciclado térmico

Las uniones obtenidas en el apartado anterior se trataron a 800°C en aire, la temperatura típica de operación de las pilas SOFC de configuración plana, empleando distintos tiempos de tratamiento que simularán la cristalización del sello en la pila, de esta manera se puede estudiar la evolución de la estandueidad a con el tiempo de operación del sello de una manera más realista. Además las uniones también se han ciclado térmicamente (50 ciclos) de acuerdo al programa descrito en el apartado 3.4.5 para evaluar la influencia del ciclado térmico en esta propiedad. La estandueidad se midió en todos los casos a temperatura ambiente después de cada tratamiento térmico, los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 8.4.

Tabla 8.4 Estandueidad (mbar·l/s) de las uniones Crofer22APU/vitrocerámico/Crofer22APU en función del tiempo de tratamiento y ciclado térmico.

Composición	Después del sellado	24h/800°C	100h/800°C	300h/800°C	800h/800°C	Ciclado térmico
7.5B(Ba)	$\leq 10^{-7}$	$\leq 10^{-7}$	$\leq 10^{-7}$	$\leq 10^{-7}$	$\leq 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-6}$
10(Sr)	$\leq 10^{-9}$	$\leq 10^{-9}$	$\leq 10^{-9}$	$\leq 5 \cdot 10^{-7}$	$\leq 5 \cdot 10^{-7}$	$\leq 10^{-9}$

La composición 7.5B(Ba) no varía la estandueidad obtenida tras el sellado hasta las 800 h de tratamiento térmico a 800°C, manteniéndose constante en todos los tiempos de tratamiento seleccionados. Tras el ciclado térmico esta composición disminuyó su estandueidad a  $1 \cdot 10^{-6}$  mbar·l/s no cumpliendo los requisitos de estandueidad para estos materiales. La disminución de la estandueidad se puede deber a la aparición de tensiones mecánicas debidas a las rápidas velocidades de calentamiento y enfriamiento durante el ciclado térmico que pueden producir la formación de pequeñas grietas. La aparición de estas grietas también está relacionada con el menor porcentaje de fase vítrea de esta composición, ya que esta fase ayuda a relajar las tensiones a la temperatura de operación de la pila [7,8].

El comportamiento de la estanqueidad en la composición 10B(Sr) es diferente, manteniendo esta composición los requisitos de estanqueidad en todos los tratamientos térmicos estudiados, aunque tras 300h de tratamiento térmico disminuye ligeramente la estanqueidad a valores en torno a  $\leq 5 \cdot 10^{-7}$  mbar·l/s, probablemente debido a la aparición de pequeña porosidad asociada a contracciones locales tras la precipitación de las fases cristalinas de mayor densidad que el vidrio de partida, como hemos observado en los capítulos 7 y 8. Tras el tratamiento de ciclado térmico de la unión, esta composición muestra una estanqueidad muy alta, con valores similares a los obtenidos después del sellado, por lo que las rápidas rampas de calentamiento y enfriamiento empleadas durante el ciclado térmico no afectan en este caso a esta propiedad. La mayor cantidad de fase vítrea de esta composición es uno de los factores que ayuda a la buena estabilidad frente al ciclado, ya que esta favorece la relajación de las tensiones producidas durante el ciclado. La mejor resistencia mecánica de esta composición frente a la composición 7.5B(Ba) (capítulo 7) es otro factor que explica la mejor respuesta de este sello frente al ciclado térmico.

### 8.2.2 Efecto de atmósfera reductora en la estanqueidad

Debido a que la pila además de emplear aire como combustible también requiere de un combustible reductor (ej: H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, diésel reformado,...) es interesante estudiar el efecto de tratamientos a alta temperatura en atmósfera reductora sobre la estanqueidad de las uniones, de esta manera simulamos el comportamiento del sello en la atmósfera de la pila. En este caso, sólo se realizó un tratamiento de 100 h en una atmósfera de Ar al 4% de H<sub>2</sub>. Las muestras seleccionadas fueron uniones selladas en aire con un cierto grado de cristalización (24 y 100 h) ya que la introducción de la atmósfera reductora en la pila se realiza por lo general cuando el sello ha adquirido una cristalización determinada que le confiera una estabilidad mecánica adecuada. Los resultados obtenidos para ambas composiciones se muestran en la Tabla 8.5.

*Tabla 8.5 Estanqueidad (mbar·l/s) de las uniones Crofer22APU/vitrocerámico/Crofer22APU tras un tratamiento térmico de 100 h a 800°C en atmósfera reductora.*

Composición	24h/800°C/aire	100h/800°C/aire
	100h /800°C/4% H <sub>2</sub> /Ar	
7.5B(Ba)	$1 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-6}$
10(Sr)	$\leq 2 \cdot 10^{-9}$	$\leq 2 \cdot 10^{-9}$

La composición 10B(Sr) ofrece una excelente estanqueidad en todas las muestras tratadas en atmósfera reductora, presentando una alta estabilidad frente a este ambiente. En cambio, la composición de bario presenta una disminución en los valores de estanqueidad, obteniéndose

valores inferiores a los requeridos en las dos muestras tratadas en atmósfera reductora, por lo que esta composición presenta baja estabilidad frente a este ambiente.

### 8.3 Fases cristalinas tras el proceso de sellado

Durante el sellado se emplearon tratamientos térmicos diferentes a los empleados en el capítulo 6, en el que se estudiaron las fases cristalinas de los vitrocerámicos empleando dos tamaños de partícula y varios tiempos de tratamiento térmico. Debido a esta diferencia se han realizado medidas de difracción de rayos X a alta temperatura sobre los tamaños de partícula finos empleados en las uniones y empleando tratamientos térmicos muy similares a los del sellado. De esta forma, se pretende estudiar si el empleo de distintas temperaturas favorece la precipitación de fases cristalinas diferentes a las detectadas a lo largo de los capítulos 6 y 7. La Figura 8.4 representa los resultados obtenidos para la composición 7.5B(Ba).

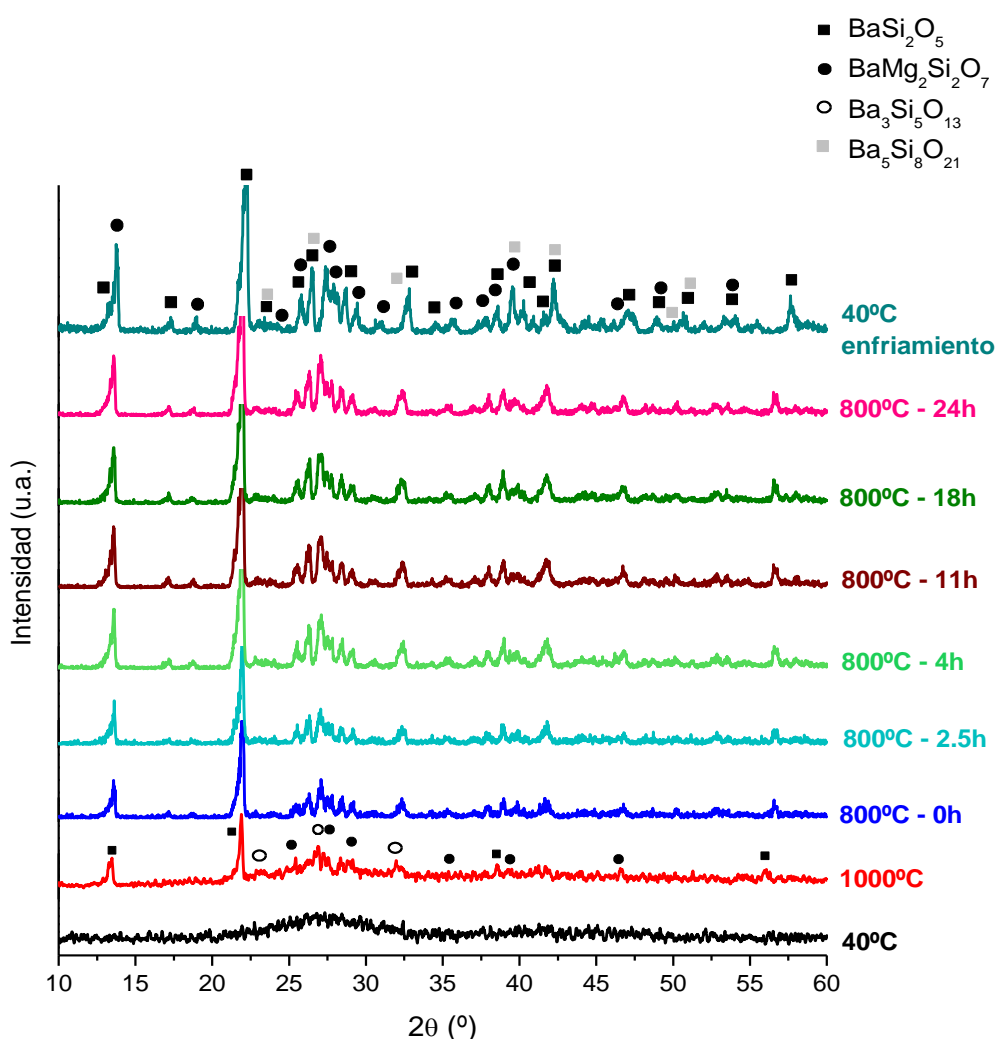


Figura 8.4 DRX de alta temperatura de la composición 7.5B(Ba) con tamaño de partícula fino. Velocidad de calentamiento: 2°C/min y velocidad de barrido 2θ: 7°/min a 1000 y 800°C-0h y 2°/min en el resto de barridos.



El primer barrido se realiza 1 min después de que se alcancen los 1000°C, no se puede dejar estabilizar la temperatura durante más tiempo debido a que se emplea un tratamiento de corta duración de sólo 10 min. Como se observa en el difractograma a 1000°C ya empiezan a aparecer las primeras fases cristalinas, precipitando conjuntamente  $\text{BaSi}_2\text{O}_5$ ,  $\text{BaMg}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  y  $\text{Ba}_3\text{Si}_5\text{O}_{13}$ . La fase  $\text{BaSi}_2\text{O}_5$  se convierte en la fase principal en todas las temperaturas y tiempos estudiados, aunque los picos de la fase  $\text{BaMg}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  aumentan también su intensidad situándose como la segunda fase predominante. Al igual que pasaba en los otros tratamientos realizados en el capítulo 6, a medida que aumenta el tiempo de cristalización desaparece la fase  $\text{Ba}_3\text{Si}_5\text{O}_{13}$  y aparece una nueva fase  $\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}$ . Tras el tratamiento térmico, a temperatura ambiente se detecta la presencia de las fases  $\text{BaSi}_2\text{O}_5$ ,  $\text{BaMg}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  y  $\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}$  que son las mismas fases que se detectaron en el capítulo 6, por lo que el cambio en la temperatura de tratamiento térmico no favorece la aparición de ninguna fase cristalina nueva en los vitrocerámicos de esta composición.

La Figura 8.5 muestra los resultados de DRX de alta temperatura para la composición 10B(Sr) con tamaño de partícula fino empleando el programa de sellado descrito anteriormente.

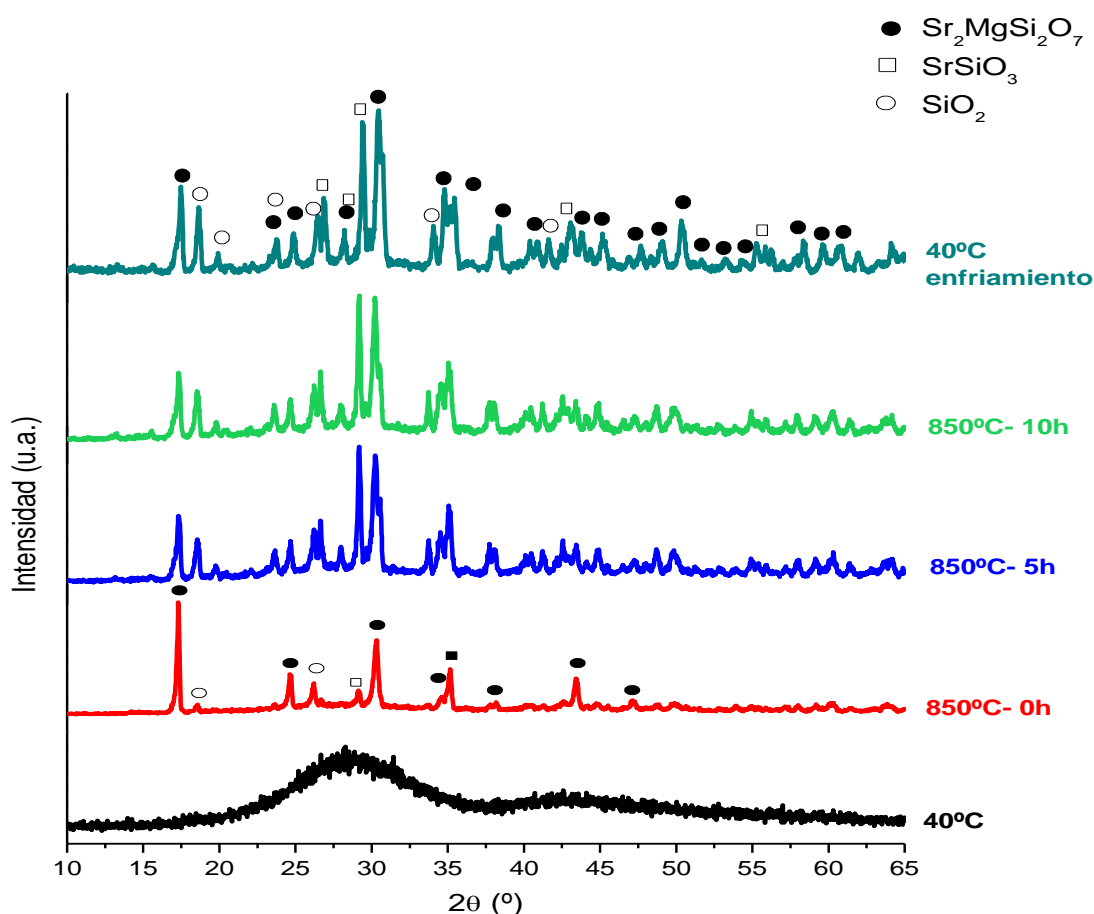


Figura 8.5 DRX de alta temperatura de la composición 10B(Sr) con tamaño de partícula fino. Velocidad de calentamiento: 2°C/min y velocidad de barrido 2θ: 0.5°/min.

Como se observa en los difractogramas tras alcanzar los 850°C se observa la presencia de las fases  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ ,  $\text{SrSiO}_3$  y  $\text{SiO}_2$ . Estas fases aumentan la intensidad de sus picos a medida que aumenta el tiempo de tratamiento térmico, pero en todo momento la fase cristalina predominante es  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ . Después del tratamiento térmico se detectan las mismas fases que se detectaron al inicio, estas coinciden a su vez con las fases detectadas en el capítulo 6 por lo que de nuevo no se observa diferencia en las fases cristalinas empleando distinto tratamiento térmico. En el capítulo 7 se observó mediante EDX deficiencia en Sr en la fase  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ , la proporción de los elementos indicaba la presencia de la fase  $\text{SrMgSi}_2\text{O}_6$  en lugar de la anterior. Estas dos fases son isomorfas por lo que dan lugar al mismo patrón de rayos X y solo se pueden distinguir mediante análisis químico [9–11].

#### 8.4 Resistencia eléctrica a alta temperatura de las uniones

La resistencia eléctrica a alta temperatura de las uniones después del sellado fue evaluada en 4-puntas de acuerdo al procedimiento descrito en el apartado 3.7.2. La Figura 8.6 representa la resistencia en función de la temperatura para las dos composiciones vítreas caracterizadas. En la ampliación mostrada en la Figura 8.6 se observa que ambas composiciones dan lugar a buenas propiedades aislantes, aunque la composición de estroncio en general presenta mayor resistencia a las temperaturas de ensayo.

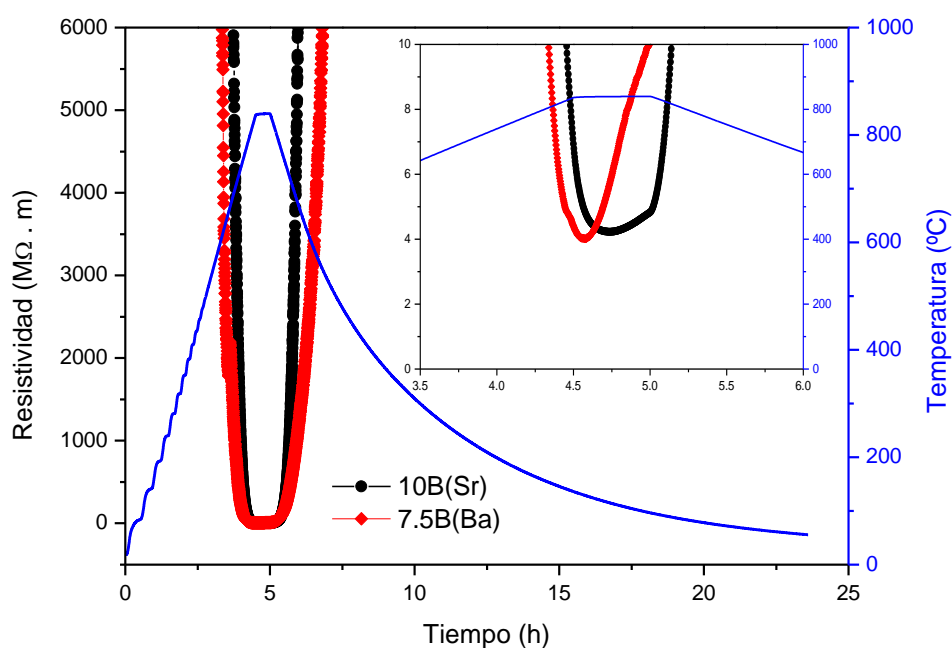


Figura 8.6 Resistencia eléctrica a alta temperatura de las uniones de las composiciones 7.5B(Ba) y 10B(Sr) después del sellado.

Todas las uniones presentaron una resistencia a temperatura ambiente mayor de  $2 \text{ G}\Omega$ , la resistencia disminuye a medida que aumenta la temperatura, recorriéndose la resistividad de cada unión a distintas temperaturas del experimento en la Tabla 8.6. Los requerimientos de resistencia para estos materiales son resistividades  $\geq 10^3 \Omega \cdot \text{m}$  a la temperatura típica de operación de la pila ( $800^\circ\text{C}$ ), por lo que ambas composiciones cumplen con los requerimientos para estos materiales. La composición 10B(Sr) tiene una resistencia mayor a las temperaturas registradas en la Tabla 8.6 aunque los valores de resistividad se encuentran en el mismo orden de magnitud entre las dos composiciones, excepto a  $700^\circ\text{C}$  donde la composición 10B(Sr) presenta mayor carácter aislante.

*Tabla 8.6 Resistencia eléctrica a alta temperatura de las uniones de ambas composiciones.*

Composición	$R_{700^\circ\text{C}}$ ( $\text{M}\Omega \cdot \text{m}$ )	$R_{750^\circ\text{C}}$ ( $\text{M}\Omega \cdot \text{m}$ )	$R_{800^\circ\text{C}}$ ( $\text{M}\Omega \cdot \text{m}$ )	$R_{T_{\text{max}}}$ ( $\text{M}\Omega \cdot \text{m}$ )
10B(Sr)	4440	606	38	4.2 ( $840^\circ\text{C}$ )
7.5B(Ba)	924	129	12	4.0 ( $840^\circ\text{C}$ )

La composición que presentó mejores propiedades aislantes se seleccionó para evaluar la evolución de esta propiedad con el grado de cristalización, para ello se eligió una unión con 300h de tratamiento térmico a  $800^\circ\text{C}$  de la composición 10B(Sr). La Figura 8.7 representa la diferencia de resistividades entre una unión después de sellar y otra con 300 h de envejecimiento térmico, en la que se observa un gran salto en la resistividad de la unión tratada térmicamente. La Tabla 8.7 muestra los valores de resistividad de ambas muestras a distintas temperaturas del ensayo, donde se observa el gran salto de resistividad que muestra la unión tratada térmicamente con valores de  $185 \text{ M}\Omega \cdot \text{m}$  a  $800^\circ\text{C}$  mientras que la unión después de sellar tiene una resistividad de  $38 \text{ M}\Omega \cdot \text{m}$  a la misma temperatura, confirmándose así un aumento de aproximadamente un orden de magnitud en la resistividad al aumentar el grado de cristalización. De esta manera se corrobora el efecto que tienen las fases cristalinas proporcionando además de estabilidad mecánica a alta temperatura como ya vimos en el capítulo 7, un mayor carácter aislante mejorándose así el comportamiento eléctrico de la pila.

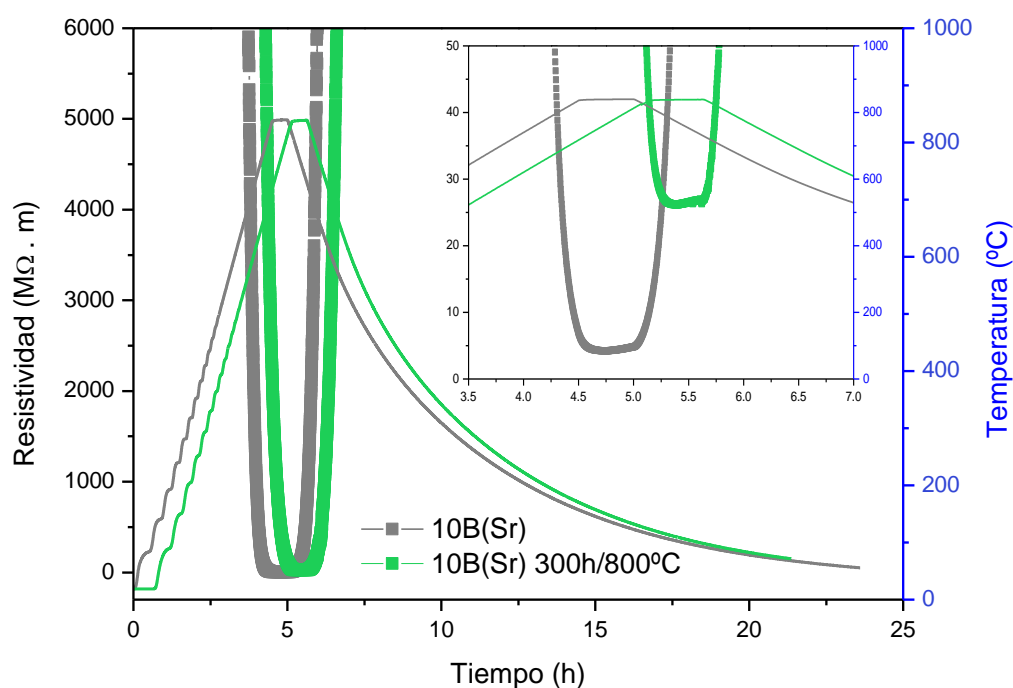


Figura 8.7 Resistencia eléctrica a alta temperatura de las uniones de la composición 10B(Sr) después del sellado y después de 300 h de tratamiento térmico a 800°C.

Tabla 8.7 Resistencia eléctrica a alta temperatura de las uniones de la composición 10B(Sr).

Unión	R <sub>700°C</sub> (MΩ·m)	R <sub>750°C</sub> (MΩ·m)	R <sub>800°C</sub> (MΩ·m)	R <sub>Tmax</sub> (MΩ·m)
10B(Sr)	4440	606	38	4.2 (840°C)
10B(Sr) 300h/800°C	3519	929	185	26.2 (840°C)

### 8.5 Compatibilidad química de las uniones

Las uniones obtenidas mediante los procesos de sellado optimizados anteriormente, se embutieron, cortaron y pulieron para la investigación de su microestructura y de las uniones obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido y análisis elemental por EDX. Además de con el acero interconector también se realizaron uniones con el electrolito de la media celda, ya que como se ha comentado anteriormente el sello también se encuentra en contacto directo con este material.

Para el estudio de compatibilidad química se seleccionaron las muestras Crofer22APU-sello vitrocerámico-Crofer22APU después de sellar y tras 800 h de tratamiento térmico a 800°C en aire, de esta manera es posible ver la evolución de las uniones y la microestructura del

vitrocerámico desde el proceso de sellado hasta un corto periodo de tratamiento térmico simulando la operación en la pila. También se seleccionaron las muestras cicladas térmicamente y las uniones tratadas a 800°C en atmósfera reductora (4 % H<sub>2</sub>/Ar), para estudiar cómo afectan estos dos fenómenos a las uniones y microestructuras.

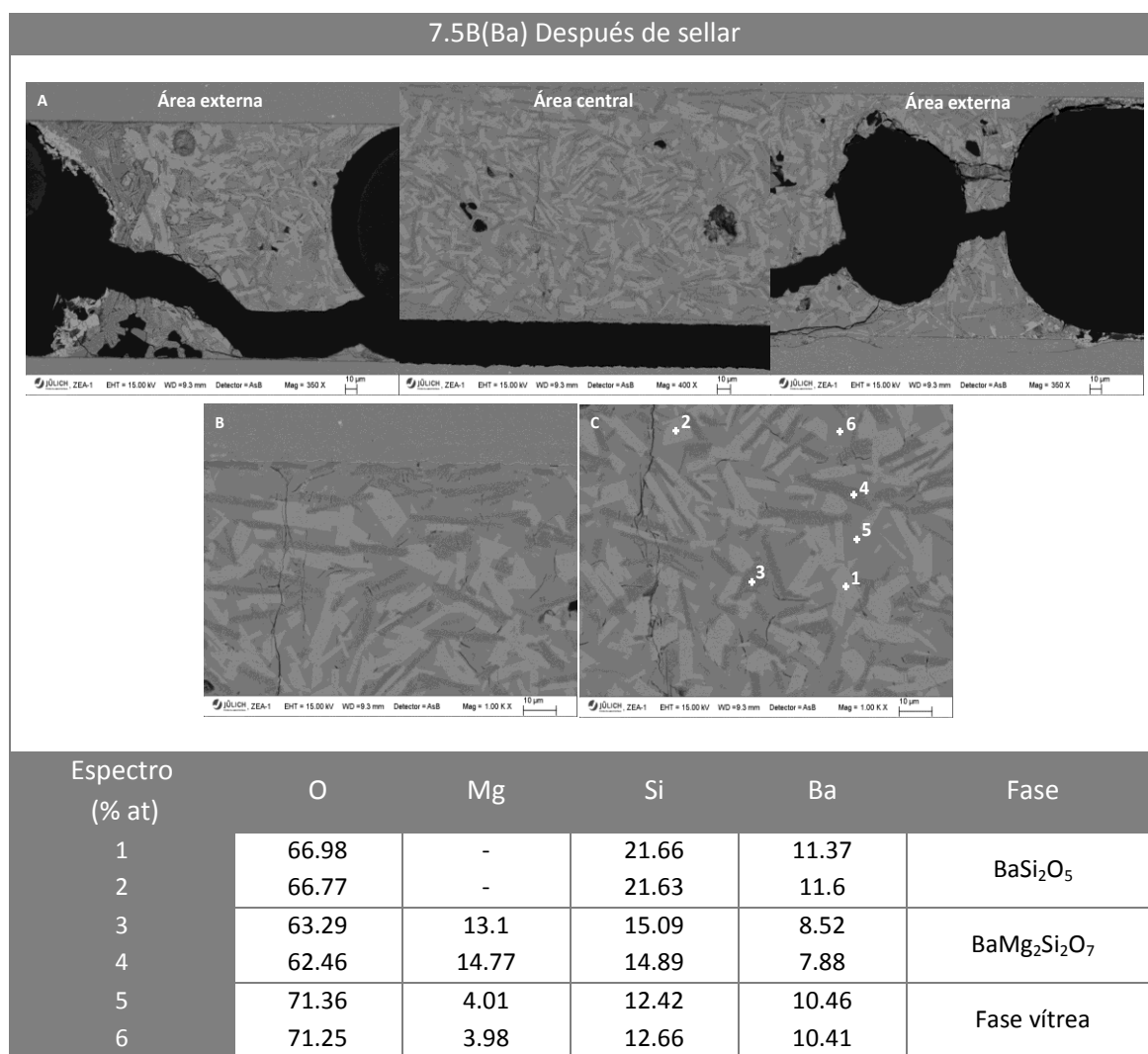
Asimismo se obtuvieron uniones electrolito-sello vitrocerámico-acero interconector, empleando Crofer22APU. Estas uniones fueron también cicladas para poder evaluar la influencia del ciclado en la calidad de la unión sello-media celda.

### 8.5.1 Evolución de las uniones con el grado de cristalización del sello

#### 8.5.1.1 Composición 7.5B(Ba)

La sección transversal de la unión de la composición 7.5B(Ba) después del sellado optimizado se muestra en la Figura 8.8, el hueco que se observa en las imágenes es debido a la apertura de la muestra para la inspección tras el sellado. La Figura 8.8 A presenta una imagen general de la muestra en la que se pueden observar las zonas externas y central de la unión, en las que se observa una alta porosidad en las zonas exteriores, probablemente debida a una mala evaporación del aglomerante empleado para la producción de estas muestras. El vitrocerámico de esta composición exhibe una buena densificación y un alto grado de cristalización (Figura 8.8 B y C) después del sellado, las pequeñas grietas detectadas pueden ser las responsables de que esta composición no alcance una estanqueidad tan elevada como la de la composición 10B(Sr) aunque también pueden ser debidas a la apertura mecánica de la muestra como por ejemplo la grieta grande transversal que se observa en la Figura 8.8 B que se asocia a este proceso. El detalle de la interfase entre el vitrocerámico y el acero Crofer22APU demuestra una excelente unión, con presencia de cristalización en la interfase.

El análisis puntual por EDX (Figura 8.8 C) revela una estructura y composición muy similar a la presentada en el capítulo 7 para el vitrocerámico con 24 h de tratamiento térmico a 800°C. Los espectros 1 y 2 que indican la presencia de Ba, Si y O parecen corresponder al silicato de bario BaSi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, aunque la identificación mediante EDX de los silicatos de bario presentes en este vitrocerámico es complicada ya que poseen similar estequiometría. Los espectros 3 y 4 corresponden a la fase con cristales alargados y de contraste más oscuro que contiene Mg: BaMg<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Por último, los espectros 5 y 6 corresponden a la fase vítrea remanente.



*Figura 8.8 Imágenes MEB de la unión Crofer22APU-sello vitrocerámico 7.5B(Ba) tras el sellado (hueco negro debido a la apertura de la muestra para inspección). A) Imagen general de la unión que muestra las áreas externas y la central, B) Detalle de la unión entre el acero y el sello y C) Microestructura del sello y análisis elemental puntual por EDX. La tabla recoge los datos del análisis elemental.*

Con el objetivo de investigar con mayor detalle las interfases entre el acero y el vitrocerámico se realizó análisis a lo largo de una línea por EDX, la Figura 8.9 muestra los dos análisis composicionales de las líneas en el acero superior (A y B) y en el inferior (C y D). En ambas interfases se obtiene una unión excelente con presencia de cristalización en la interfase. El análisis elemental (Figura 8.9 B y D) no revela la presencia de ninguna capa intermedia entre el vitrocerámico y el acero aunque si una ligera difusión de los elementos del acero hacia el vitrocerámico, que indica que la capa de óxido de cromo nativa se ha disuelto durante el sellado proporcionando una adecuada unión.

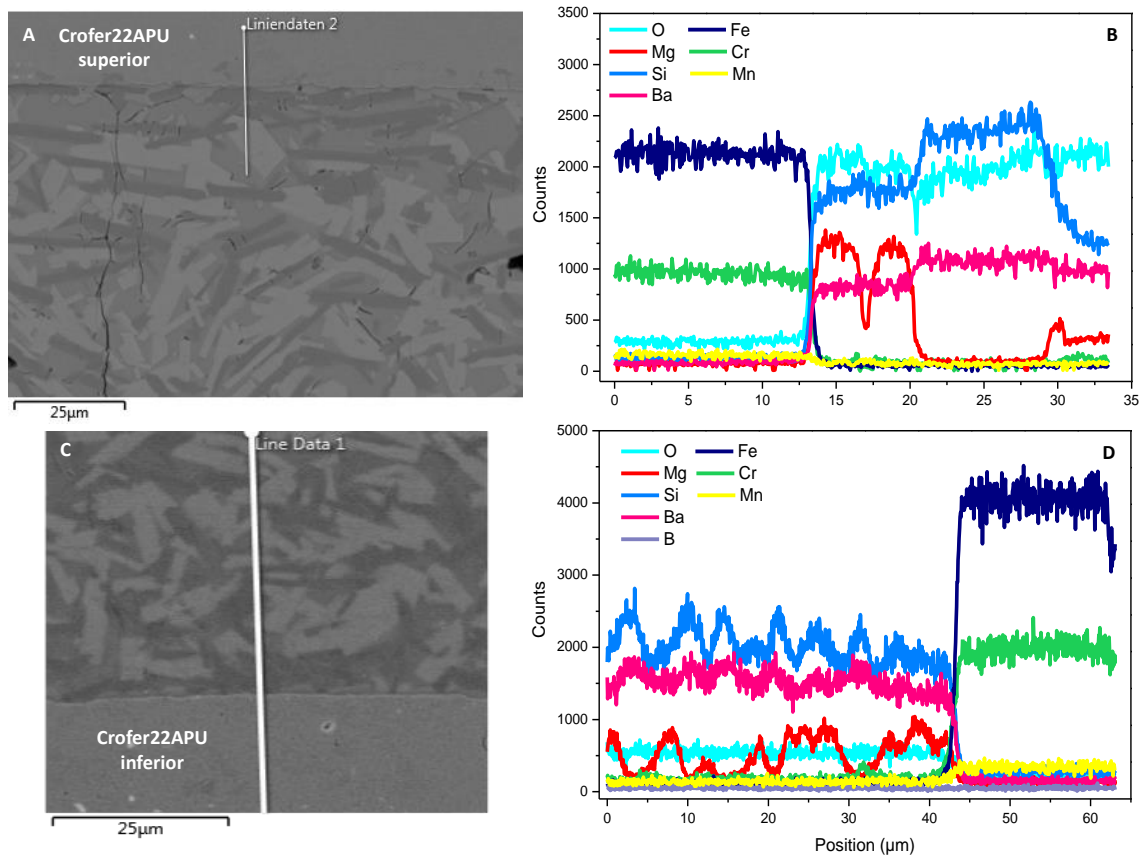
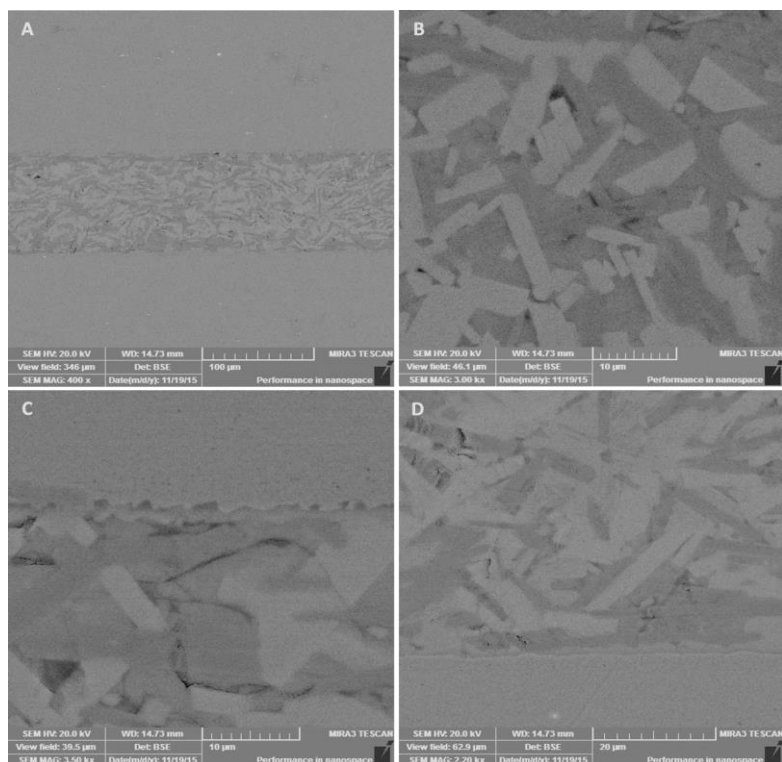


Figura 8.9 A) Ampliación de la interfase acero superior/vitroceraico y B) análisis lineal mediante EDX de la misma. C) Ampliación de la interfase acero inferior/vitroceraico y D) análisis lineal mediante EDX de la misma. Vitroceraico de la composición 7.5B(Ba) después del sellado.

Mediante el análisis lineal también se detectan diferencias composicionales entre los cristales del vitroceraico, identificándose los cristales que contienen magnesio ( $\text{BaMg}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ) y los que no que corresponden a silicatos de bario con mayor contenido en Ba y Si en comparación con la fase anterior.

Para estudiar el efecto del grado de cristalización sobre las uniones se seleccionó la muestra con 800 h de tratamiento térmico a  $800^\circ\text{C}$ , las imágenes de su sección transversal se presentan en la Figura 8.10. La vista general de la muestra presenta una buena unión y una excelente densificación del vitroceraico (Figura 8.10 A) en la zona central puesto que no se observa la presencia de poros o defectos de gran escala. El detalle de la microestructura del vitroceraico (Figura 8.10 B) indica, como es de esperar, un mayor grado de cristalización y la presencia de microgrietas que también se detectaron tras el sellado. La ampliación de la interfase acero-vitroceraico (Figura 8.10 C) muestra la aparición de una capa intermedia entre el acero superior y el vitroceraico, esta capa no afecta a la estanqueidad ya que permanece constante tras 800 h a  $800^\circ\text{C}$  en aire, esta capa no se detecta en el acero inferior

(Figura 8.10 D) probablemente debido a que la capa de pasta de vidrio se depositó en el acero inferior y la consolidación de la capa es mejor.



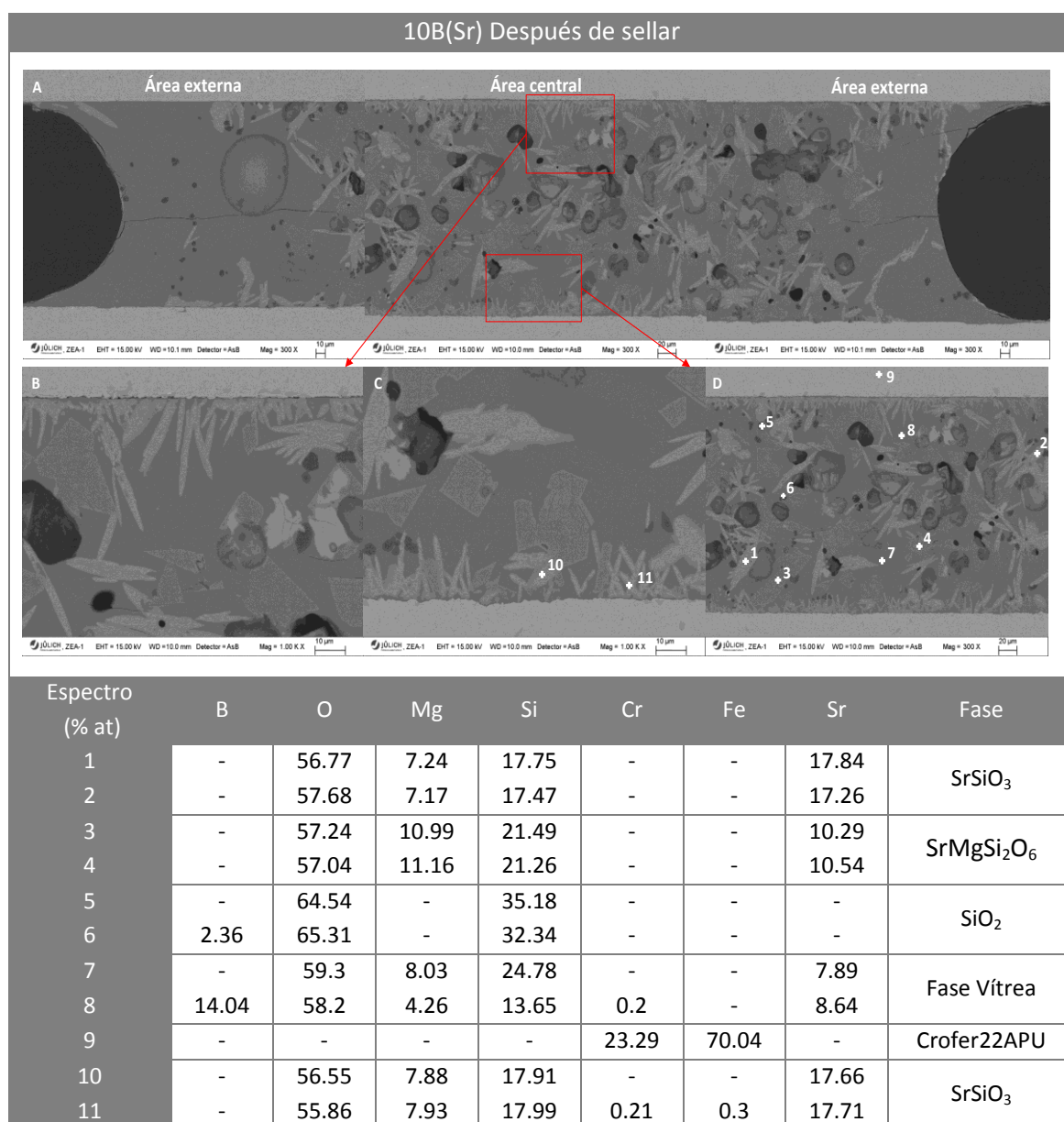
*Figura 8.10 Imágenes MEB de la unión Crofer22APU-vitrocerámico 7.5B(Ba) con 800h de envejecimiento térmico a 800°C. A) Vista general, B) Microestructura del vitrocerámico, C y D) Detalle de la interfase acero superior-vitrocerámico y acero inferior-vitrocerámico, respectivamente.*

### 8.5.1.2 Composición 10B(Sr)

La Figura 8.11 A muestra una vista general de la sección transversal de una unión de la composición 10B(Sr) tras el sellado, donde se aprecia que la muestra presenta porosidad cerrada y un menor grado de cristalización que la composición 7.5B(Ba). Si comparamos las microestructuras del vitrocerámico de la unión con la microestructura del vitrocerámico con 24 h de tratamiento térmico a 750°C se observa que el aumento de 100°C en la temperatura de tratamiento provoca un gran aumento de la cristalización así como del tamaño de los cristales. La Figura 8.11 B y C muestra el detalle de la interfase sello-acero en la que se observa una muy buena adherencia entre el vitrocerámico y el Crofer22APU con crecimiento cristalino a partir de la interfase, pudiendo actuar el acero como superficie de nucleación de la cristalización. La Figura 8.11 C y D muestran las zonas del análisis puntual por EDX recogiendo los datos obtenidos en la tabla mostrada a continuación. Los espectros 1 y 2 de contraste claro corresponden a la fase  $\text{SrSiO}_3$  con similar proporción de Si y Sr. Los espectros 3 y 4 corresponden a la fase principal de este vitrocerámico formada por cristales con contraste



más oscuro y de mayor tamaño respecto a los cristales de la fase anterior. Al igual que en los análisis de EDX del capítulo 7, la proporción de los elementos indica la presencia de la fase  $\text{SrMgSi}_2\text{O}_6$  en vez de la fase  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ . Los puntos oscuros de pequeño tamaño corresponden a los espectros 5 y 6 que indican la formación de  $\text{SiO}_2$  como ya se detectó en capítulos anteriores por DRX y EDX. Los espectros 7 y 8 corresponden a la fase vítrea remanente y el 9 al acero. Los espectros 10 y 11 correspondientes a cristales de la fase  $\text{SrSiO}_3$  cercanos a la interfase con el acero, los cristales de esta área más cercanos al acero muestran la baja presencia de Cr y Fe difundidos desde el acero hacia el vitrocerámico.



*Figura 8.11 Imágenes MEB de la unión Crofer22APU-sello vitrocerámico 10B(Sr) tras el sellado. A) Imagen general de la unión que muestra las áreas externas y la central. B) y C) Detalle de la unión entre el acero y el sello. C) y D) Microestructura del sello y análisis elemental puntual por EDX. La tabla recoge los datos del análisis elemental.*

Los análisis elementales lineales obtenidos para ambas interfases entre el acero y el sello después de sellar se muestran en la Figura 8.12, A y B acero superior-sello y C y D acero inferior-sello. La Figura 8.12 B muestra una muy buena unión entre el acero y el sello, en este caso no se detecta la formación de ninguna interfase, ni difusión de Fe y Cr desde el acero hacia el sello. En la interfase inferior (Figura 8.12 D) también se observa una buena unión con el acero pero en este caso si se detecta la difusión significativa de Cr desde el acero hasta  $\sim 3 \mu\text{m}$  en el sello.

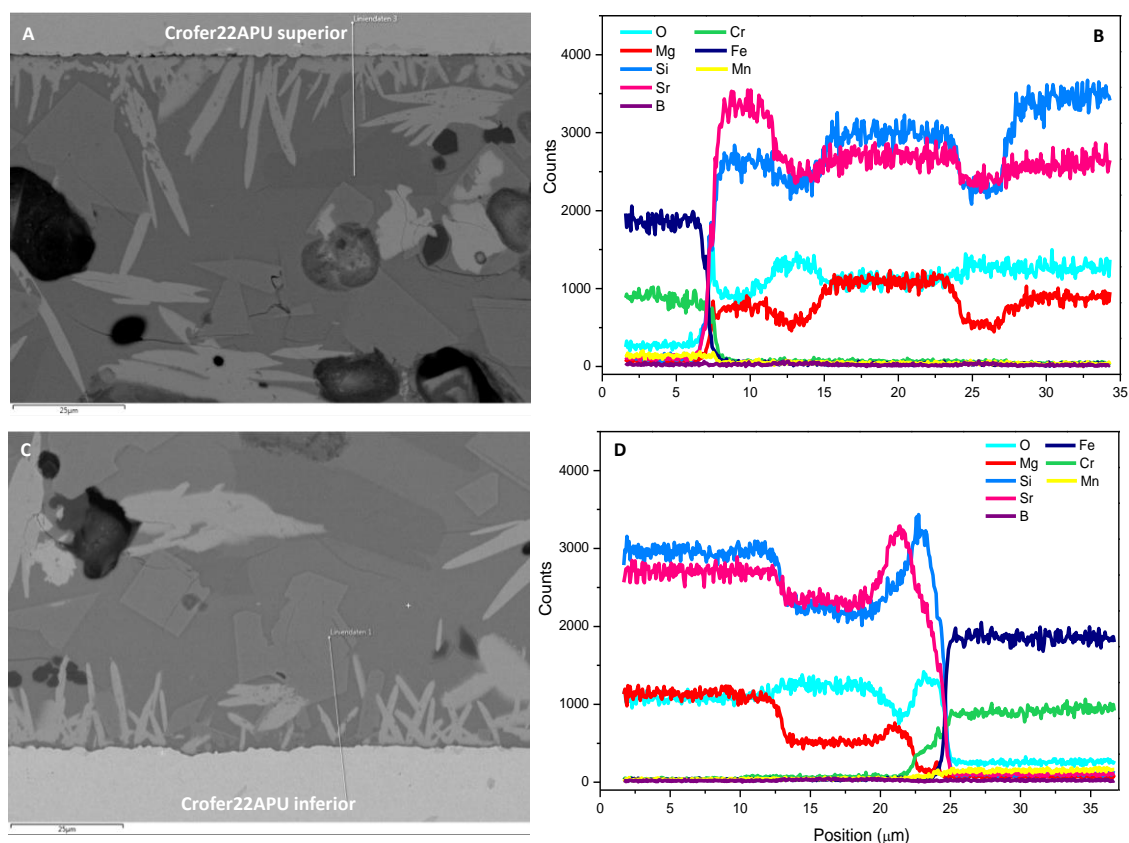
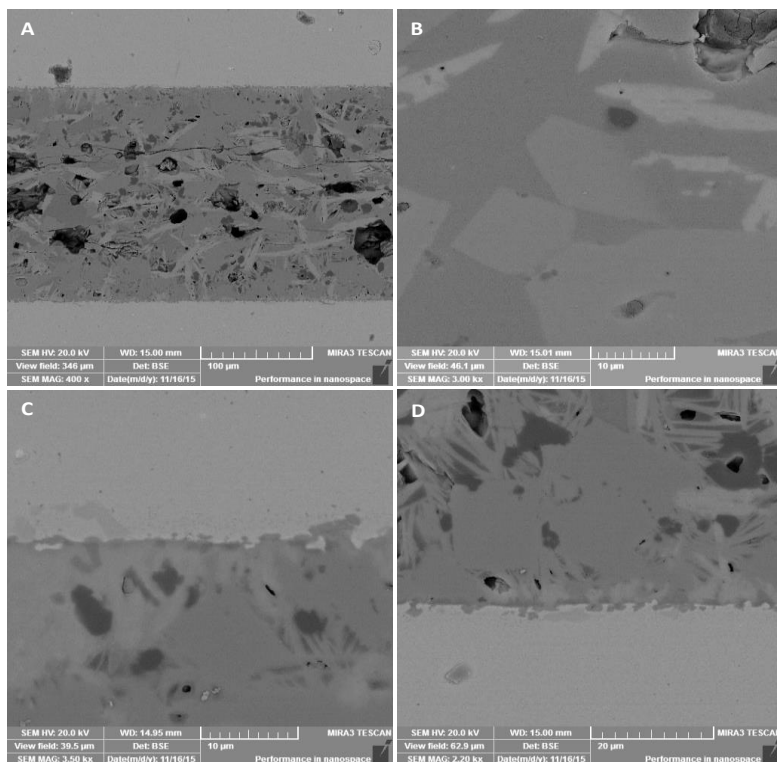


Figura 8.12 Ampliación de la interfase acero superior/vitroceraámico y B) análisis de línea mediante EDX de la misma. C) Ampliación de la interfase acero inferior/vitroceraámico y D) análisis de línea mediante EDX. Vitroceraámico de la composición 10B(Sr) después del sellado.

La Figura 8.13 representa la sección transversal de una unión tratada térmicamente durante 800h a 800°C. La vista general de la unión (Figura 8.13) pone de manifiesto un aumento de la porosidad que puede ser la responsable de la pequeña disminución de la estanqueidad que sufren estas muestras tras 300h de tratamiento térmico y que después se mantiene constante hasta las 800h. Las grietas que se observan se atribuyen a la preparación metalográfica de las muestras. La Figura 8.13 B muestra el detalle de la cristalización del vitroceraámico. La Figura 8.13 C y D muestran una ampliación de las interfases entre los aceros y el vitroceraámico, las

dos interfases presentan buena unión aunque ambas evidencian la formación de una capa entre el acero y el vitrocerámico. Al igual que en los vitrocerámicos tratados a 750°C durante 800 h, cuya microestructura se presentó en el capítulo 7, los cristales se cruzan y la microestructura se entremezcla especialmente en las zonas cerca de las interfases de tal manera que es más difícil la identificación de los cristales de las distintas fases.



*Figura 8.13 Imágenes MEB de la unión Crofer22APU-vitrocerámico 10B(Sr) con 800h de envejecimiento térmico a 800°C. A) Vista general, B) Microestructura del vitrocerámico, C y D) Detalle interfase acero superior-vitrocerámico y acero inferior-vitrocerámico, respectivamente.*

El análisis elemental de línea mediante EDX de las interfases acero-sello (Figura 8.14 B y D) revela la presencia en ambos casos de una capa enriquecida en Cr, Mn y O de  $\sim 2\text{--}3\text{ }\mu\text{m}$  de espesor. La creación de esta capa indica la posible formación de la espinela  $(\text{Mn}, \text{Cr})_3\text{O}_4$ , la creación de esta capa ha sido descrita ampliamente en la literatura [5,12–18] en la superficie de aceros inoxidables ferríticos compuestos por Fe, Cr y Mn como el Crofer22APU. Esta capa se considera un recubrimiento estable [17] y menos reactivo que el  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  que también puede formarse en la superficie del acero. La presencia de esta capa previene la evaporación del cromo y por lo tanto, minimiza la corrosión del acero, también evita la posible formación de cromatos de estroncio con alto CTE ( $21\text{--}23 \cdot 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ ,  $25\text{--}1000^\circ\text{C}$  [19]) que pueden causar la separación física del sello y el acero. Otro aspecto positivo de esta capa es que mejora el sellado en la interfase actuando como transición entre el metal y el sello vitrocerámico.

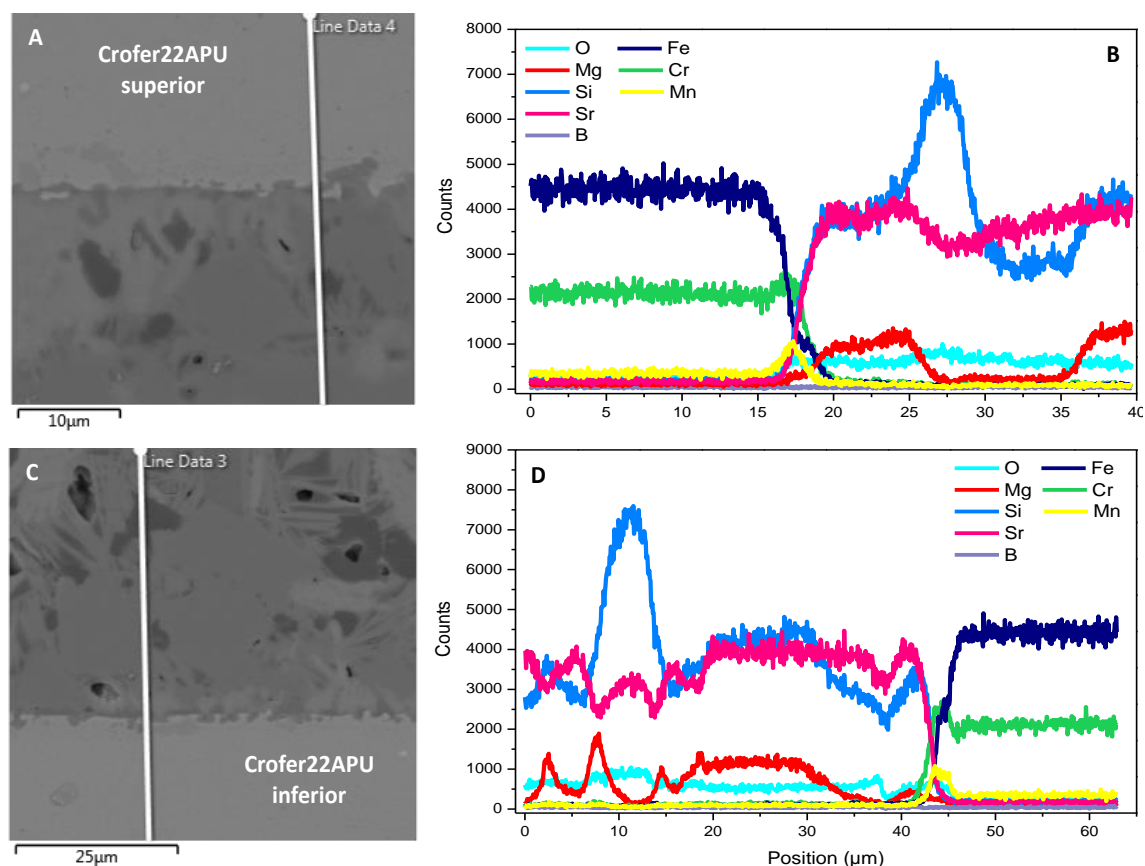


Figura 8.14 Ampliación de la interfase acero superior/vitrocemento y B) análisis lineal mediante EDX de la misma. C) Ampliación de la interfase acero inferior/vitrocemento y D) análisis lineal mediante EDX de la misma. Vitrocemento de la composición 10B(Sr) tratada durante 800 h a 800°C.

El mapeo de la interfase acero inferior-sello (Figura 8.15) confirma la presencia de la capa de espinela detectada anteriormente, ya que el Cr y el Mn se concentran entre el acero y el vitrocemento. No se observa difusión de los elementos del acero tras la capa de espinela, lo que confirma la estabilidad que proporciona esta capa contra la degradación del acero. El mapeo también permite la identificación de algunas de las fases cristalinas, como la de la fase principal  $\text{SrMgSi}_2\text{O}_6$  con mayor contenido en Mg, que se corresponde con las zonas de alta concentración de este elemento. Las zonas que presentan alto contenido en Si corresponden a la fase de  $\text{SiO}_2$ . En cambio el Sr y el O se encuentran distribuidos homogéneamente por toda el área, no pudiéndose observar zonas de mayor concentración de estos elementos.

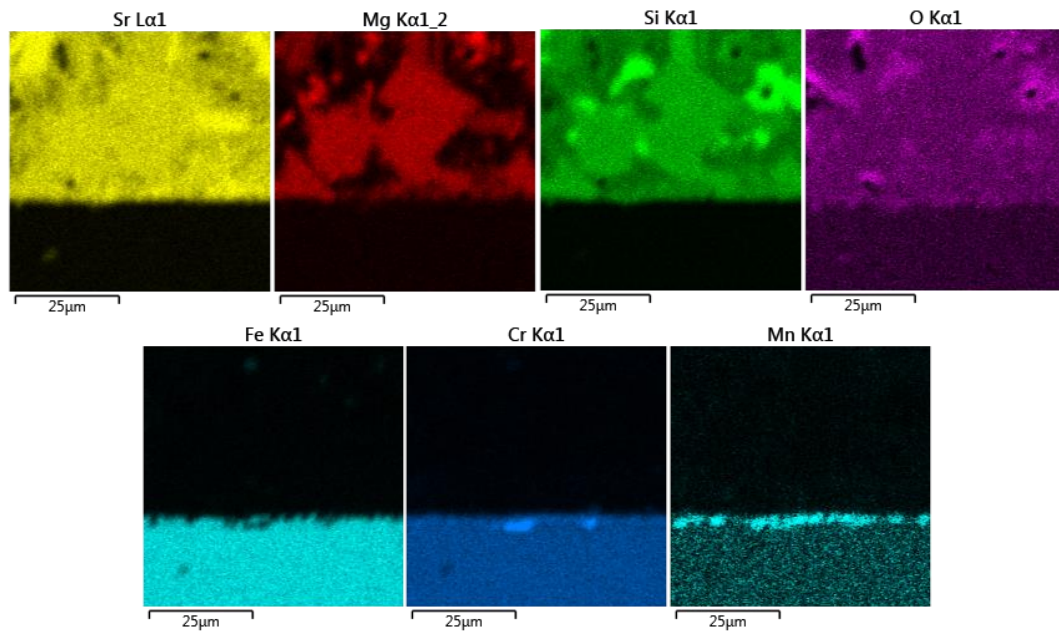


Figura 8.15 Mapeo elemental por EDX para la unión acero inferior-vitrocerámico 10B(Sr) tratada durante 800 h a 800°C.

### 8.5.2 Estabilidad frente al ciclado térmico

Tras el ciclado térmico de las uniones de cada composición, se estudió la sección transversal de las mismas. La Figura 8.16 presenta la sección transversal de la unión ciclada de la composición 7.5B(Ba).

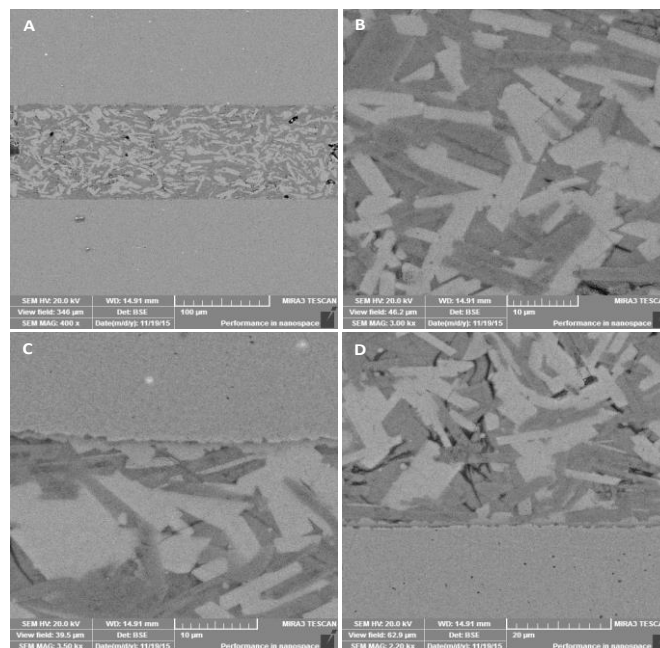


Figura 8.16 Imágenes MEB de la unión Crofer22APU-vitrocerámico 7.5B(Ba) ciclada térmicamente (50 ciclos). A) Vista general, B) Microestructura del vitrocerámico, C y D) Detalle de la interfase acero superior-vitrocerámico y acero inferior-vitrocerámico, respectivamente.

En la vista general de la muestra (Figura 8.16 A) se observa que el vitrocerámico sigue manteniendo una buena unión con los dos aceros, la densificación del sello sigue siendo buena y con un alto grado de cristalización (Figura 8.16 B). El detalle de las interfases con los aceros (Figura 8.16 C y D) confirma que las uniones se mantienen estables tras el ciclado aunque se produce la proliferación de microgrietas (Figura 8.16 D) en la estructura del vitrocerámico siendo estas las más probables responsables de la disminución de los valores de estanqueidad tras el ciclado. La aparición de estas grietas puede estar relacionada como se ha comentado anteriormente con el menor porcentaje de fase vítrea de esta composición, ya que la fase vítrea favorece la relajación de las tensiones producidas durante el ciclado. El análisis lineal de las interfases de esta muestra (Figura 8.17) no revela la formación de capa de espinela como en la composición 10B(Sr) aunque si se observa una capa de difusión de Cr de  $\sim 4 \mu\text{m}$  en la interfase superior con el acero. Este análisis lineal también permite la identificación de los cristales de la fase  $\text{BaMg}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  que muestra enriquecimiento en Mg y los silicatos de bario con mayor contenido en Si y Ba respecto a la fase anterior.

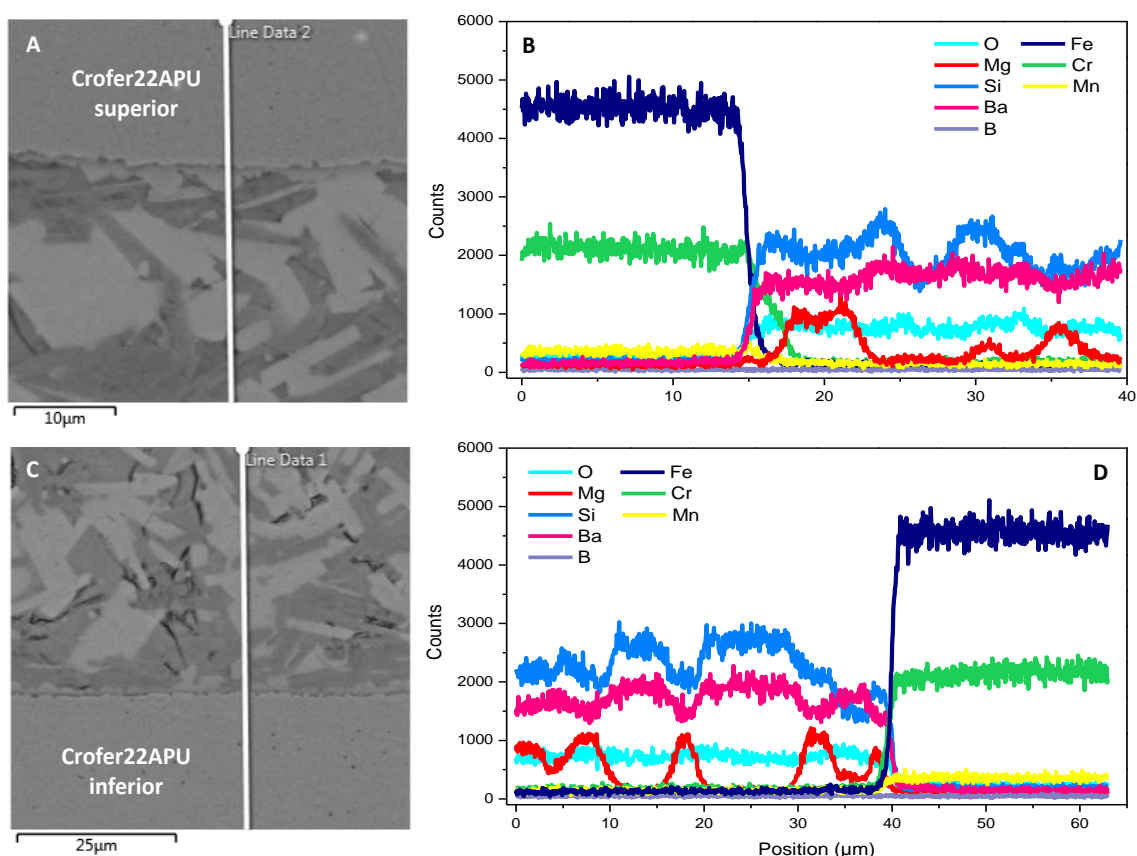
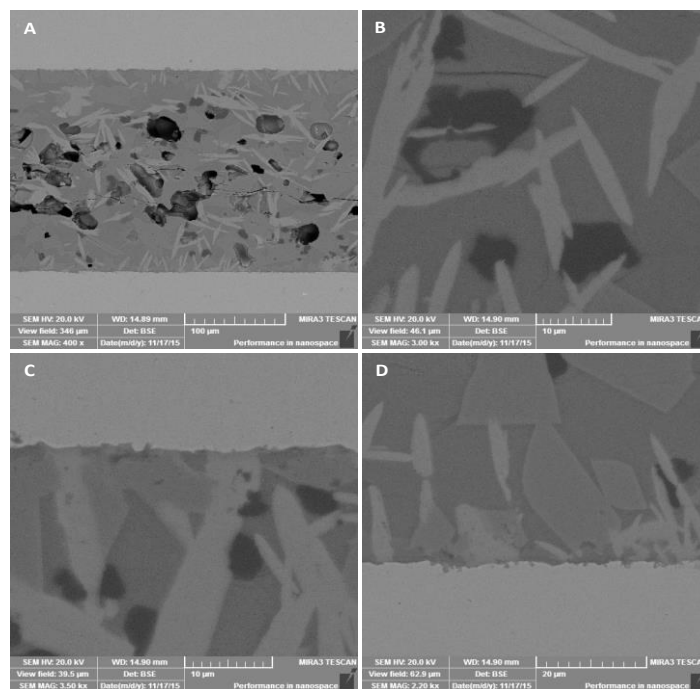


Figura 8.17 Ampliación de la interfase acero superior/vitrocerámico y B) análisis de línea mediante EDX. C) Ampliación de la interfase acero inferior/vitrocerámico y D) análisis lineal mediante EDX. Vitrocerámico 7.5B(Ba) ciclado térmicamente (50 ciclos).



La sección transversal de la unión de la composición 10B(Sr) tras el ciclado térmico se muestra en la Figura 8.18. La vista general de la unión (Figura 8.18 A) indica la presencia de porosidad cerrada que también fue identificada tras el sellado de esta composición, las grandes grietas observadas se atribuyen a la preparación metalográfica de las muestras ya que estas muestras conservan una excelente estanqueidad. El detalle de la microestructura (Figura 8.18 B) revela la aparición de algunas grietas de pequeño tamaño aisladas entre sí, lo que confirma la mejor resistencia al ciclado térmico de esta composición respecto a la de bario. También se observa un mayor grado de cristalización respecto al vitrocerámico obtenido tras el sellado pero menor que el obtenido tras 800 h de tratamiento térmico.



*Figura 8.18 Imágenes MEB de la unión Crofer22APU-vitrocerámico 10B(Sr) ciclada térmicamente (50 ciclos). A) Vista general, B) Microestructura del vitrocerámico, C y D) Detalle de la interfase acero superior-vitrocerámico y acero inferior-vitrocerámico, respectivamente.*

Las interfases con el acero (Figura 8.18 C y D) muestran gran estabilidad frente al ciclado, manteniéndose la buena unión que se obtenía tras el sellado, no se observa la presencia de grietas en este caso. Para analizar en mayor detalle las interfases entre el sello y el acero se realizó análisis elemental a lo largo de una línea en las uniones, los resultados para la interfase con el acero superior se presentan en la Figura 8.19 A y B y para la inferior en la Figura 8.19 C y D.

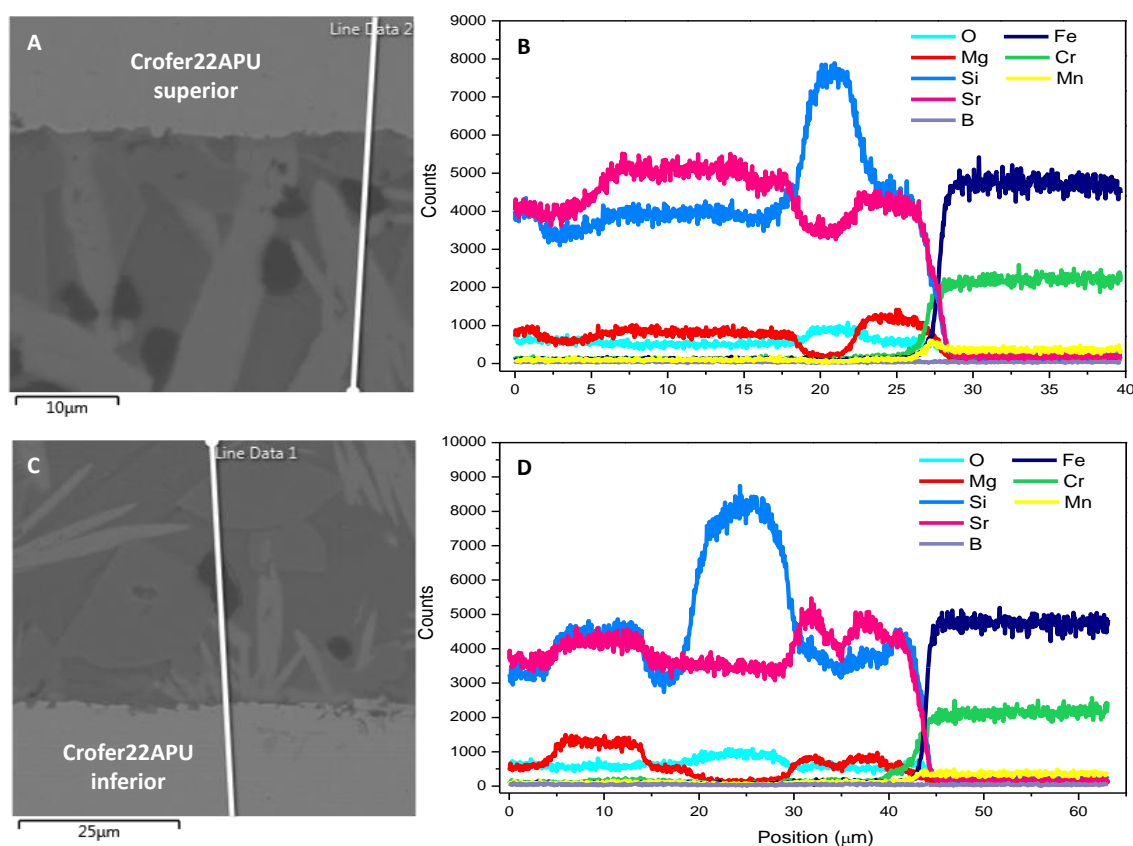


Figura 8.19 Ampliación de la interfase acero superior/vitrocera y B) análisis de línea mediante EDX. C) Ampliación de la interfase acero inferior/vitrocera y D) análisis lineal mediante EDX de misma. Vitrocera de la composición 10B(Sr) ciclada térmicamente (50 ciclos).

La interfase con el acero superior confirma la excelente unión entre el Crofer22APU y el vitrocera. Esta interfase puede indicar el inicio de la formación de la capa de espinela de Cr y Mn ya que se observa la concentración de Mn en dicha zona. El análisis a lo largo de esta línea también permite el análisis de diferentes fases cristalinas en el vitrocera. A medida que nos alejamos de la interfase, se observa primero, la fase  $\text{SrMgSi}_2\text{O}_6$  identificada por la mayor concentración de Mg, después la fase  $\text{SiO}_2$  ya que la línea composicional revela un importante enriquecimiento en Si y O y por último se identifica la presencia de la fase  $\text{SiSrO}_3$ . El análisis de la interfase inferior con el acero también muestra una excelente unión sin presencia de capas intermedias entre el Crofer22APU y el sello. En este caso no se detecta tan claramente, mediante análisis de línea, la formación de la espinela de Cr y Mn, aunque si hay presencia de difusión de Cr hacia el vitrocera. Si se observa la presencia de varias fases cristalinas según nos alejamos de la unión, primero se observa la fase  $\text{SiSrO}_3$ , después la fase de  $\text{SiO}_2$  y por último se identifica la fase  $\text{SrMgSi}_2\text{O}_6$ .

El mapeo elemental por EDX (Figura 8.20) de la interfase inferior con el acero pone de manifiesto una pequeña concentración de Cr y Mn en la interfase, pero esta presencia se



localiza sólo en algunos puntos y no en toda la interfase, por eso no se detectó mediante análisis de línea. La presencia localizada de estas zonas de concentración de Cr y Mn parecen indicar el inicio de la formación de la espinela  $(\text{Mn}, \text{Cr})_3\text{O}_4$ . Como es de esperar la cinética de formación de esta fase parece verse ralentizada por el ciclado térmico, ya que este implica tiempos cortos (5 h) a la temperatura de operación de la pila. El mapeo elemental también permite la identificación de algunas fases cristalinas, las zonas que muestran enriquecimiento en Si y O corresponden a la fase  $\text{SiO}_2$ . La fase  $\text{SiSrO}_3$  se presenta en las zonas de mayor concentración de Sr y las áreas de mayor concentración de Mg pertenecen a la fase  $\text{SrMgSi}_2\text{O}_6$ . No se observa difusión de los elementos del acero fuera de la interfase Crofer22APU - sello.

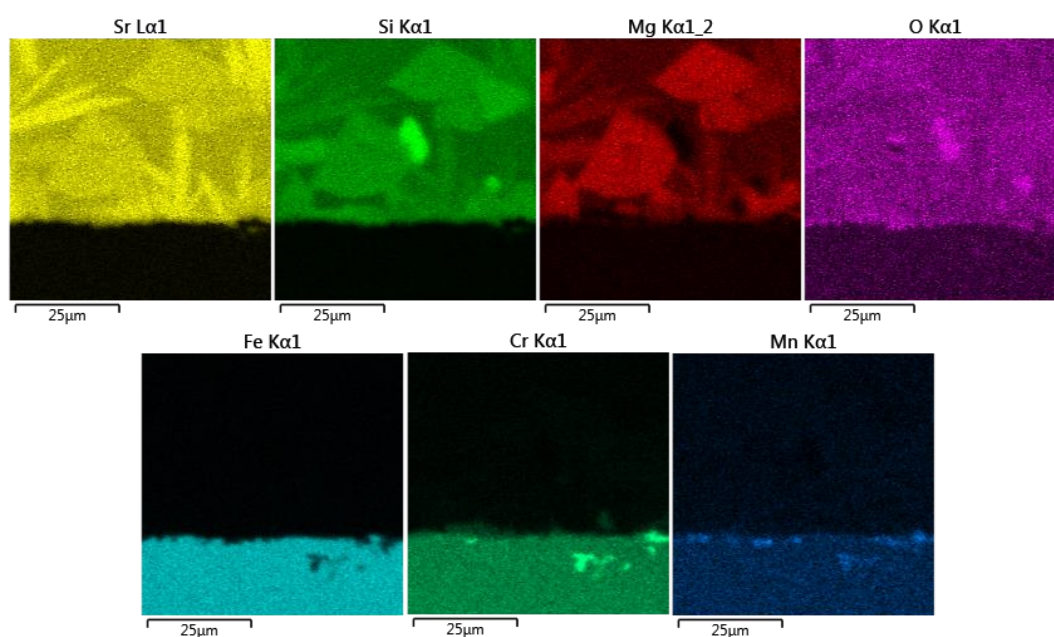
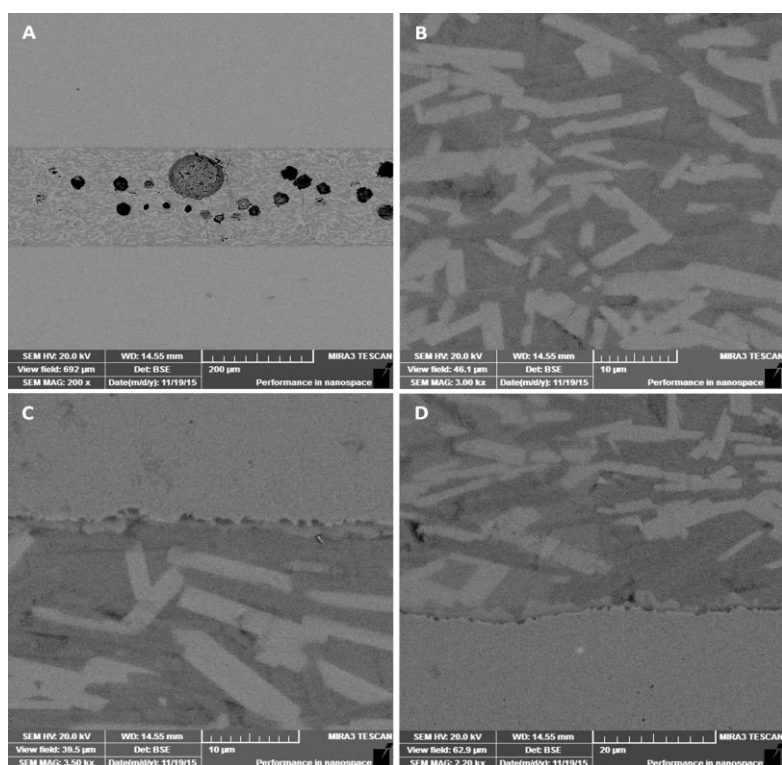


Figura 8.20 Mapeo elemental por EDX para la unión acero inferior-vitrocera 10B(Sr) ciclada térmicamente (50 ciclos).

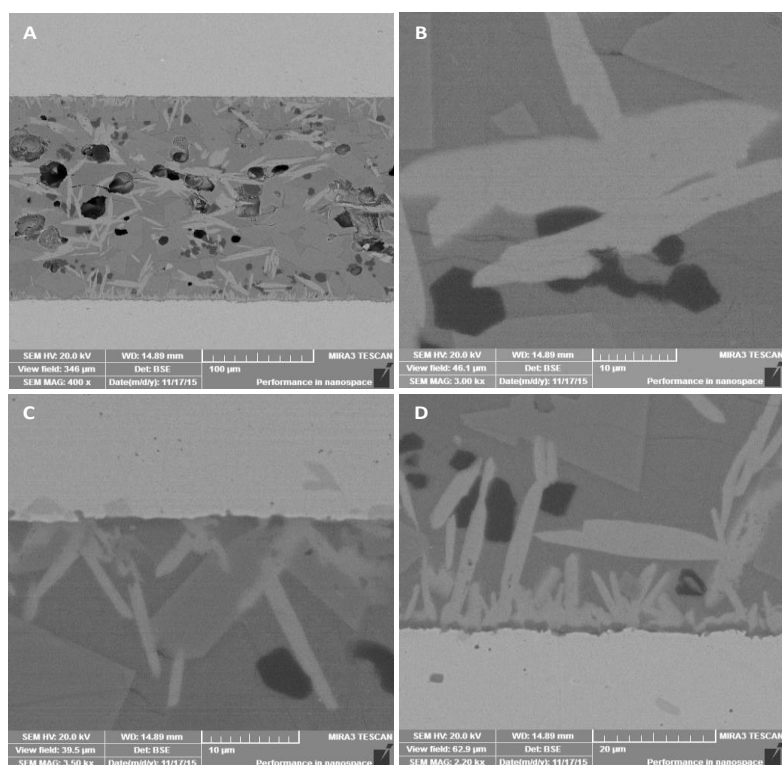
### 8.5.3 Estabilidad frente a la atmosfera reductora

La sección transversal de la unión de la composición 7.5B(Ba) tratada en atmósfera reductora (Figura 8.21) pone de manifiesto un gran aumento de la porosidad en una vista general de la unión (Figura 8.21 A) respecto al resto de uniones estudiadas de esta composición a lo largo de este capítulo. La disminución de la estanqueidad de los vitrocera de esta composición después de los tratamientos en atmósfera reductora se atribuye a la aparición de esta porosidad. La microestructura del vitrocera (Figura 8.21 B) no parece verse afectada por el tratamiento en atmósfera reductora y las interfases con el acero (Figura 8.21 C y D) son similares a las obtenidas para la muestra con 800 h de tratamiento térmico.



*Figura 8.21 Imágenes MEB de la unión Crofer22APU-vitrocerámico 7.5B(Ba) con 24 h de tratamiento térmico a 800°C en aire + 100 h a 800°C en atmósfera 4 % H<sub>2</sub>/Ar. A) Vista general, B) Microestructura del vitrocerámico, C y D) Detalle de la interfase acero superior-vitrocerámico y acero inferior-vitrocerámico, respectivamente.*

La Figura 8.22 muestra la sección transversal de la unión de la composición 10B(Sr) tras su tratamiento en atmósfera reductora. La unión (Figura 8.22 A) presenta una porosidad cerrada y cristalización (Figura 8.22 B) similar a la obtenida para esta composición tras el sellado. Las interfases con los aceros (Figura 8.23 C y D) siguen mostrando una excelente unión entre el sello y el Crofer22APU lo que coincide con la alta estanqueidad que presentan estas muestras. La unión con el acero inferior indica la formación de una interfase de reacción entre los cristales que se forman en el sello y el Crofer22APU cuya composición será analizada mediante EDX.



*Figura 8.22 Imágenes MEB de la unión Crofer22APU-vitroceraámico 10B(Sr) con 24 h de tratamiento térmico a 800°C en aire + 100 h a 800°C en atmósfera 4 % H<sub>2</sub>/Ar. A) Vista general, B) Microestructura del vitroceraámico, C y D) Detalle de la interfase acero superior-vitroceraámico y acero inferior-vitroceraámico, respectivamente.*

El análisis elemental de línea de las interfaces de esta unión se presenta en la Figura 8.23. Tanto en el acero superior (Figura 8.23 A Y B) como en el inferior (Figura 8.23 C y D) se observa una interfase de formación enriquecida en Cr y Mn, indicando de nuevo la formación de la espinela (Mn, Cr)<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Por lo tanto, la formación de esta capa es independiente de la atmósfera externa aunque la cinética de formación de esta capa es menor en atmósfera reductora respecto a las muestras tratadas en aire. La formación de esta capa en atmósfera reductora también se ha descrito en la literatura [20], donde la formación de la espinela se produce a 800°C tanto en atmósfera de Ar al 4 % H<sub>2</sub> con un 2 % de humidificación como en aire.

La interfase superior con el acero muestra una pequeña difusión de Cr, lo que puede indicar que la capa de la espinela no se ha consolidado todavía ya que, generalmente, esta capa limita la difusión de los elementos del acero hacia el vitroceraámico. Mediante el análisis de línea de esta interfase se identificaron también algunas las fases cristalinas, según nos alejamos de la unión está la fase SrMgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> con enriquecimiento en Mg y posteriormente, la fase de SiO<sub>2</sub> que se manifiesta con una alta concentración de Si y O.

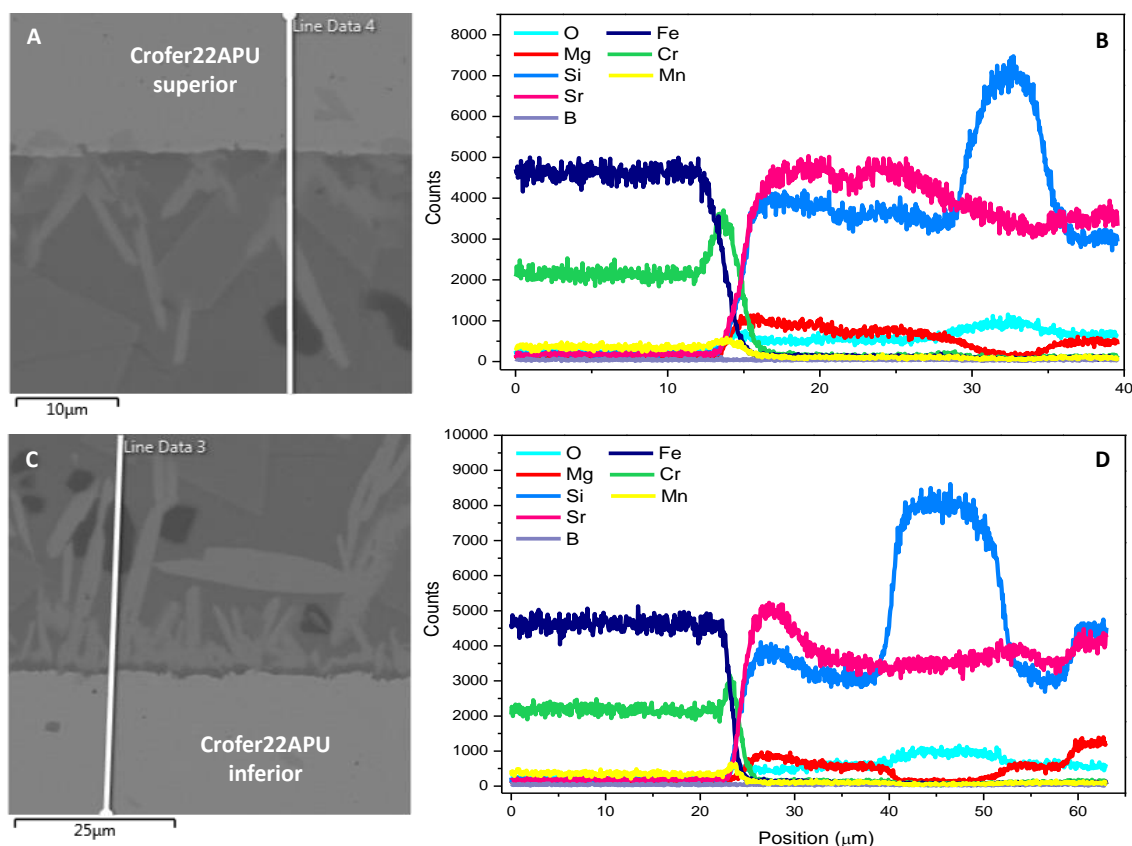


Figura 8.23 Ampliación de la interfase acero superior/vitrocera y B) análisis de línea mediante EDX. C) Ampliación de la interfase acero inferior/vitrocera y D) análisis de línea mediante EDX. Vitrocera de la composición 10B(Sr) con 24 h de tratamiento térmico a 800°C en aire + 100 h a 800°C en atmósfera 4 %  $H_2$ /Ar.

En el acero inferior parece que la capa de espinela si está consolidada, ya que la difusión de los elementos del acero se paraliza tras las capa de espinela. Tras esta capa se observa la presencia de la fase  $SiSrO_3$  con similar composición de Sr y Si y baja concentración de Mg. Después, fase vítrea y a continuación se detecta enriquecimiento en Si y O correspondiente a la fase  $SiO_2$ . Por último, se detecta la presencia de la fase  $SrMgSi_2O_6$  que muestra mayor concentración en Mg respecto a las demás fases.

#### 8.5.4 Unión vitrocera-Media celda

En el diseño de pila empleado en esta tesis el sello vitrocera se encuentra también en contacto con el electrolito de la media celda, por lo que es de gran relevancia la obtención de uniones con este material para evaluar la calidad de las mismas y la respuesta de estas frente al ciclado térmico. Con este objetivo se emplearon medias celdas constituidas por un electrolito denso de ~ 15 μm de espesor de 8YSZ y un ánodo poroso formado por un cermet de Ni-8YSZ. Se obtuvieron uniones empleando las dos composiciones vítreas caracterizadas a lo

largo de este trabajo y el acero Crofer22APU. La Figura 8.24 muestra los resultados obtenidos para la composición 7.5B(Ba) y la Figura 8.25 muestra los resultados obtenidos para la composición 10B(Sr) ambos tras el sellado. Ambas uniones presentan una buena adherencia con el electrolito y el acero.

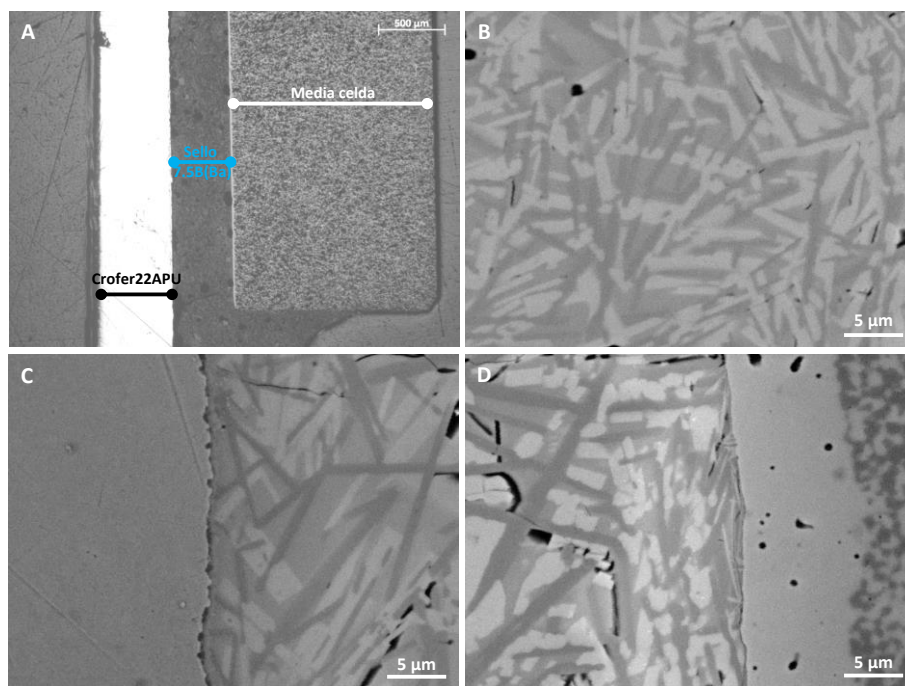


Figura 8.24 Unión Crofer22APU-vitroceraimico-8YSZ de la composición 7.5B(Ba) sellada a 850°C durante 10 h. A) Vista general. B) Microestructura del vitroceraimico. C) Interfase acero-sello. D) Interfase sello-8YSZ.

En el caso de la composición de bario, se observa un alto grado de cristalización en la interfase con la aparición de algunas pequeñas grietas (zona superior Figura 8.24 D) probablemente debidas a diferencias en el CTE entre estos dos materiales. El electrolito de la media celda y el vitroceraimico de la composición de bario con 24 h de tratamiento térmico a 800°C presentan un CTE de  $10.5$  (25-1000°C) y  $12.4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  (200-500°C), respectivamente. Aunque este efecto se minimizará con el aumento del tiempo de cristalización ya que el CTE del vitroceraimico de esta composición disminuye con el tiempo de tratamiento térmico como se observó en el capítulo 6. A pesar de esta diferencia no se observa delaminación en la interfase sólo la aparición de pequeñas grietas.

Los resultados de la composición de estroncio muestran una interfase con el electrolito limpia y continua sin la presencia de grietas o huecos. No se observa zona de reacción que indique la formación de alguna capa intermedia. En general la unión sello 10B(Sr)/electrolito muestra mayor estabilidad que la de la composición 7.5B(Ba), probablemente debido a la mayor

estabilidad del CTE de este vitrocerámico que se mantiene aproximadamente constante con el tiempo de cristalización como ya vimos en el Capítulo 6. Esta composición parece mostrar mejor compatibilidad química con el electrolito.

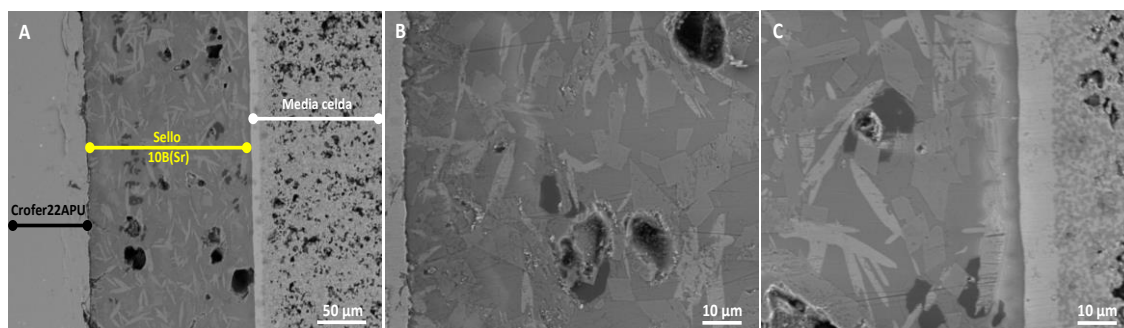


Figura 8.25 Unión Crofer22APU-vitrocerámico-8YSZ de la composición 10B(Sr) sellada a 850°C durante 10 h. A) Vista general. B) Microestructura del vitrocerámico. C) Interfase acero-sello. D) Interfase sello-8YSZ.

#### 8.5.4.1 Estabilidad frente al ciclado térmico

El vitrocerámico de la composición 10B(Sr) fue seleccionado para el ciclado térmico (50 ciclos) ya que su unión con el electrolito (8YSZ) fue la que presentó una mejor interfase. Tras el ciclado la muestra se embutió, cortó y pulió para la investigación del efecto del ciclado térmico en la interfase sello-electrolito, la sección transversal se presenta en la Figura 8.26.

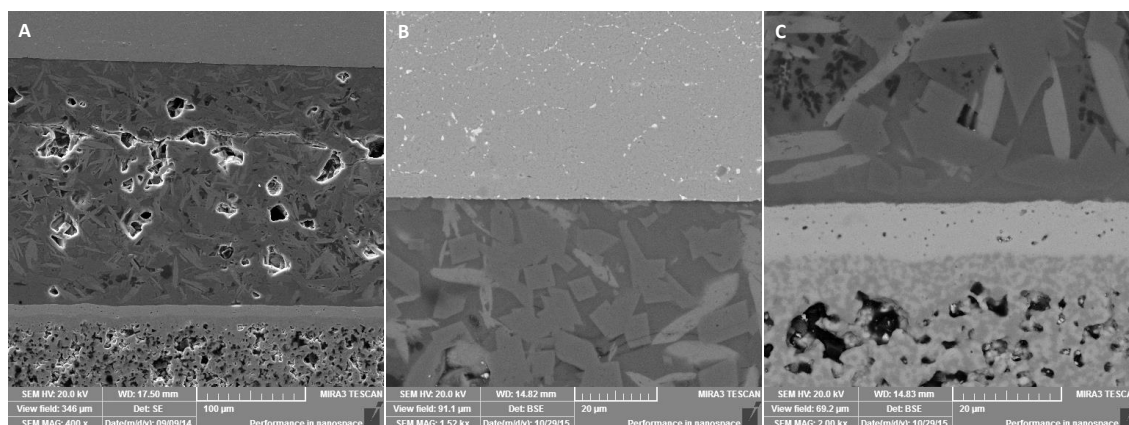


Figura 8.26 Unión Crofer22H-vitrocerámico-8YSZ de la composición 10B(Sr) sellada a 850°C durante 10 h y ciclada térmicamente (50 ciclos). A) Vista general. B) Interfase acero-sello. C) Interfase sello-8YSZ.

Las interfases después del ciclado térmico mantienen una excelente unión, lo que demuestra una muy buena resistencia al choque térmico tanto del vitrocerámico como de las uniones con el electrolito y con el acero Crofer22H. Ambas interfases se mantienen limpias y continuas, no se observa la presencia de grietas o huecos, indicando una buena compatibilidad química en la



interfase. La Figura 8.27 muestra el mapeo elemental por EDX de la interfase sello electrolito, en la cual no se detecta contenido significativo de los elementos del vitrocerámico en el electrolito ni de los elementos del electrolito en el vitrocerámico. El único elemento del electrolito que se difunde hacia el vitrocerámico es Y, este elemento se concentra en las mismas zonas en las que se concentra el Sr en el vitrocerámico. No se observa la disolución de los granos de 8YSZ ni la formación de compuestos como  $\text{SrZrO}_3$  en la interfase como se ha observado en otros sellos vítreos que contienen SrO [21] basados en el sistema vítreo  $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-K}_2\text{O-CaO-SrO}$ .

Mediante el mapeo elemental se detectan las fases  $\text{SrSiO}_3$  con enriquecimiento en Sr, la fase  $\text{SiO}_2$  con enriquecimiento en Si y O y la fase  $\text{SrMgSi}_2\text{O}_6$  con enriquecimiento en Mg.

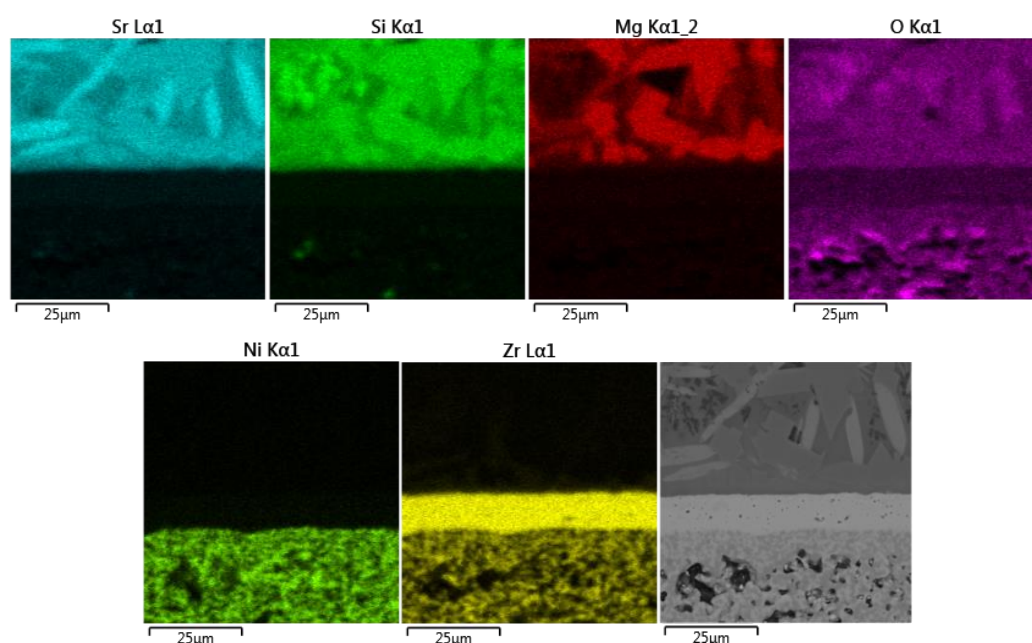


Figura 8.27 Mapeo elemental por EDX de la unión sello-8YSZ, vitrocerámico de la composición 10B(Sr) sellado a 850°C durante 10 h y ciclada térmicamente (50 ciclos).

### 8.6 Resistencia a la tracción de las uniones a temperatura ambiente

Una de las maneras de determinar la calidad de la unión entre el vitrocerámico y el acero es determinar su resistencia a la tracción, para ello se prepararon muestras con geometría circular de acuerdo al procedimiento descrito en el apartado 3.4.3. El sellado de las composiciones se realizó empleando los programas optimizados en el apartado de estanqueidad y el acero empleado fue Crofer22H. Las muestras se ensayaron de acuerdo al procedimiento descrito en el apartado 3.6.3 resumiéndose los resultados obtenidos en la Tabla

8.8. El estudio de esta propiedad se ha realizado modificando dos variables: primero variando el espesor del sello y en segundo lugar aumentando el tiempo de cristalización con un tratamiento adicional de 500h a 800°C.

Los resultados obtenidos se encuentran entre los 1.7-2.81 MPa, en todos los casos el aumento del espesor del sello tiene un efecto negativo sobre los valores de resistencia a la tracción. Esta influencia se explica debido al estrés residual de compresión que se genera durante el enfriamiento producido por diferencias en el coeficiente de expansión térmica que aumentan la resistencia a la tracción, de tal manera que cuanto más pequeño sea el espesor del sello mayor será el estrés residual compresivo [22].

Ambas composiciones presentan valores de resistencia a la tracción muy similares y la misma evolución en función del tiempo de envejecimiento ya que los valores aumentan en todos los casos tras 500 h a 800°C, especialmente en la composición de estroncio. Si comparamos los valores obtenidos con los reportados en la investigación bibliográfica realizada en el apartado 1.4.2. los valores obtenidos se encuentran en el mismo orden de magnitud respecto a otros sellos ensayados en la misma configuración y empleando la misma geometría de las muestras [23,24] pero son bajos comparados con otros ensayos de tracción en sellos [14] lo que parece indicar que hay otras fuerzas que están influenciando la medida además de las de tensión. El delgado espesor de las piezas de acero de 6 mm indica la posible deformación de las mismas originándose fuerzas laterales que influyen en la medida [24]. Esta hipótesis se ha confirmado en un estudio reciente [25] en el que se obtuvieron valores 10 veces mayores empleando piezas de acero con un espesor de 22 mm respecto a las piezas con un espesor de 6 mm.

*Tabla 8.8 Resultados de resistencia a la tracción en función del espesor del sello.*

Composición	Muestra	Después del sellado		Después de 500h a 800°C	
		Espesor	$\sigma$ (MPa)	Espesor	$\sigma$ (MPa)
7.5B(Ba)	Una capa <sup>1</sup>	250 ± 32	2.43 ± 0.12	310 ± 32	2.52 ± 0.13
	Dos capas <sup>2</sup>	-	-	410	2.19
10B(Sr)	Una capa <sup>1</sup>	334 ± 17	2.34 ± 0.33	329 ± 32	2.81 ± 0.04
	Dos capas <sup>3</sup>	432 ± 33	1.70 ± 0.04	413 ± 4	2.64 ± 0.01

<sup>1</sup> número de muestras: 5 / <sup>2</sup> número de muestras: 1 / <sup>3</sup> número de muestras: 2

La buena reproducibilidad de las medidas permite una comparación cualitativa de los valores entre las composiciones ensayadas en la misma configuración y empleando la misma geometría de las muestras, no permitiendo una comparación cualitativa de los mismos debido a las razones comentadas anteriormente. A pesar del bajo número de muestras ensayadas



para el empleo de la distribución de Weibull, se decidió utilizar este análisis estadístico en las muestras con una capa de vitrocerámico para ver la influencia del tiempo de envejecimiento térmico en la fiabilidad de los valores. Las distribuciones obtenidas se presentan en la Figura 8.28 y los datos obtenidos a partir de las mismas en la Tabla 8.9.

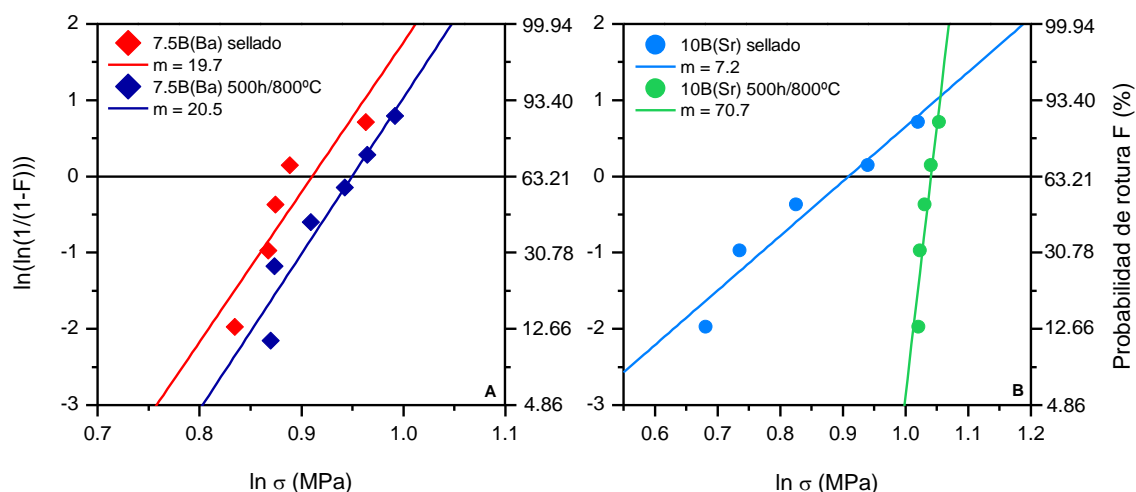


Figura 8.28 Distribuciones de Weibull de las medidas de resistencia a la tracción en función del grado de cristalización del vitrocerámico para A) composición 7.5B(Ba) y B) composición 10B(Sr).

Tabla 8.9 Datos obtenidos a partir de las distribuciones de Weibull presentadas en la Figura 8.28.

Composición	Después del sellado		Después de 500h a 800°C	
	Tensión característica de Weibull (MPa)	Módulo de Weibull	Tensión característica de Weibull (MPa)	Módulo de Weibull
7.5B(Ba)	2.5	19.7	2.6	20.5
10B(Sr)	2.5	7.2	2.8	70.7

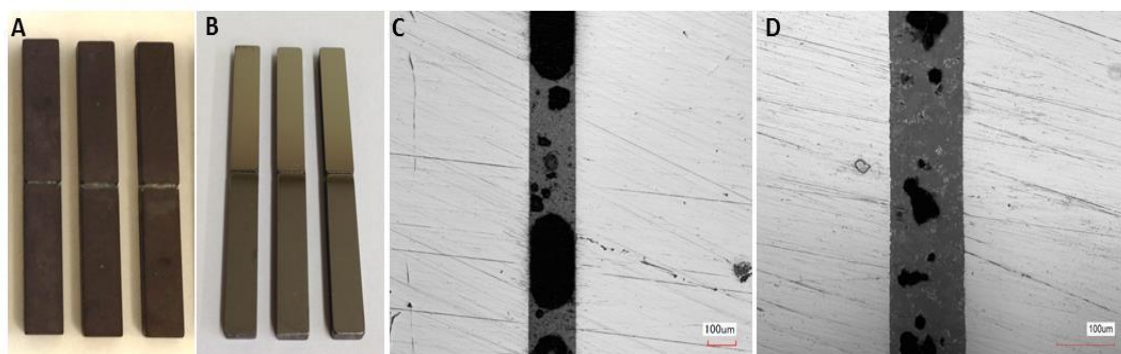
Los datos de la composición de bario (Figura 8.28 A) muestran prácticamente la misma dispersión de los valores como se observa a partir de las pendientes prácticamente iguales, por lo que aumento de cristalización del vitrocerámico parece no tener gran efecto sobre la fiabilidad de los valores, aunque los valores iniciales de módulo de Weibull son bastante altos, de ~ 20 en ambos casos. En cambio la composición 10B(Sr) si muestra un gran aumento del módulo de Weibull pasando de un valor de ~ 7 en las muestras después de sellar a un valor 10 veces mayor de ~ 70 en las muestras tratadas durante 500 h a 800°C. Para esta composición el refuerzo mecánico debido a precipitación de fases cristalinas se confirma mediante la distribución de Weibull, por el contrario este efecto no se observa en la composición 7.5B(Ba)

debido a la alta velocidad de cristalización de esta composición observada previamente en los capítulos 6 y 7 que hace que las muestras posean un alto grado de cristalización tras el sellado.

### 8.7 Tensión de fractura de las uniones

Para determinar la tensión de fractura de las uniones a temperatura ambiente y alta temperatura se emplearon barras de acero Crofer22APU que fueron selladas con vidrios de las dos composiciones seleccionadas de acuerdo al procedimiento experimental descrito en el apartado 3.4.3 y con los programas de sellado optimizados y descritos anteriormente.

Después del sellado las muestras se rectificaron para obtener dos superficies planas y se rompieron mediante flexión en 4-puntos. La tensión de fractura se determinó para muestras con distinto espesor del sello al igual que en la determinación de la resistencia a la tracción. La Figura 8.29 muestra las barras empleadas para la determinación de esta propiedad después del sellado (A) y después del rectificado de las mismas (B). El detalle de las interfases acero-vitrocerámico antes del ensayo mecánico aparecen la Figura 8.29 C Y D para las composiciones 7.5B(Ba) y 10B(Sr), respectivamente. Como se puede observar la composición 7.5B(Ba) presenta una gran porosidad en la parte externa de la muestra, siendo esta mayor que la porosidad de la composición 10B(Sr).



*Figura 8.29 A) Barras de acero después del sellado, B) Barras de acero después del rectificado, C) Detalle de la unión entre las barras de acero y una capa del vitrocerámico de la composición 7.5B(Ba) y D) Detalle de la unión entre las barras de acero y una capa del vitrocerámico de la composición 10B(Sr).*

La Figura 8.30 muestra el comportamiento de las curvas de carga-deformación en función de la temperatura y el espesor del sello. Las barras selladas y ensayadas a temperatura ambiente muestran en todos los casos una tendencia lineal que manifiesta el comportamiento frágil de este tipo de materiales, este comportamiento se observa tanto para las muestras con una capa de vitrocerámico como con dos. A alta temperatura (800°C) el comportamiento lineal

desaparece y las muestras fallan a menores cargas respecto a temperatura ambiente. En cambio, a 700°C la composición 10B(Sr) presenta una curva con una tendencia no-lineal donde la deformación plástica se prolonga en el tiempo obteniéndose altas deformaciones hasta la rotura de la unión y alcanzándose así valores de carga más altos. En este caso el flujo viscoelástico-plástico influenciado por la fase vítrea remanente promueve un comportamiento dúctil a temperaturas por encima de  $T_g$  [7,8] que actúa en este caso como un mecanismo de refuerzo de la unión y que indica también una efecto de relajación de la tensión por parte de la fase vítrea [8]. Este comportamiento se presenta independientemente del espesor del sello e indica un posible efecto de “self-healing” o auto-curado de las grietas producidas durante el ensayo del material debido al reblandecimiento de la fase vítrea lo que explicaría el aumento de la resistencia de estas muestras.

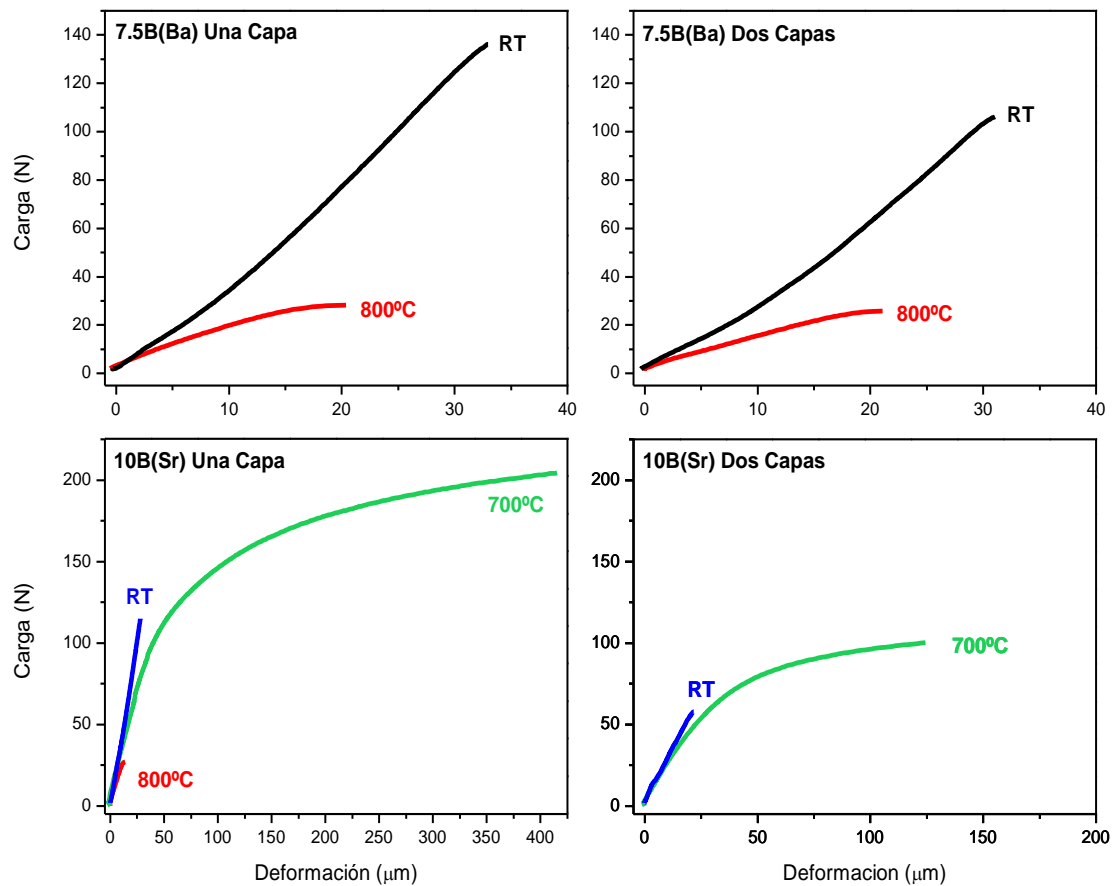


Figura 8.30 Curvas carga-deformación para las barras selladas con una capa o dos en función de la temperatura de ensayo para las composiciones 7.5B(Ba) y 10B(Sr).

Para descartar la deformación masiva de las muestras de la composición 10B(Sr) durante las medidas a alta temperatura debido a su menor carácter refractario comparado con la composición 7.5B(Ba), se midió la viscosidad mediante “beam-beding” de barras vitrocerámicas con el mismo tratamiento térmico que las uniones: 850°C durante 10 h. La Figura 8.31 muestra la viscosidad de los vitrocerámicos de la composición 10B(Sr) en función del tiempo de cristalización, en la que se puede observar un fuerte aumento de la viscosidad de este vitrocerámico con el mismo tratamiento que las barras selladas, de tal manera que el reblandecimiento masivo de este material queda descartado tanto a 700°C como a 800°C pues presenta altas viscosidades entre  $10^{12}$ - $10^{9.5}$  dPa.s en el rango de temperaturas entre 938-950°C.

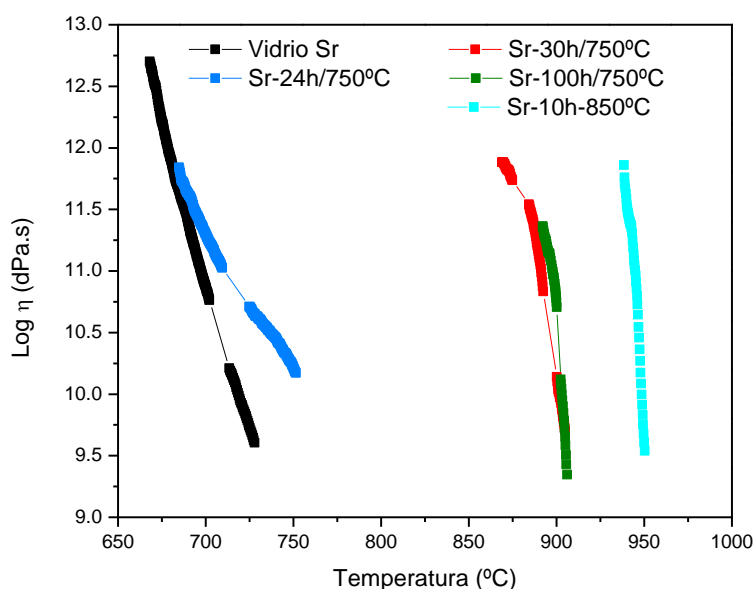


Figura 8.31 Viscosidad de los vitrocerámicos de la composición 10B(Sr) en función del grado de cristalización.

La Tabla 8.10 resume los valores de resistencia a la fractura obtenidos en función del espesor del sello y la temperatura del ensayo. La composición 7.5B(Ba) presenta una resistencia media de 42 MPa a temperatura ambiente, estos valores son superiores a los alcanzados por la composición 10B(Sr) con valores de 30 MPa, probablemente debido a la mayor temperatura de sellado de la composición de bario que podría proporcionar una mayor adherencia entre el acero y el vitrocerámico aunque también origina una mayor degradación del acero.

*Tabla 8.10 Resultados de resistencia a la flexión a temperatura ambiente y alta temperatura en función del espesor del sello.*

Composición	Muestra	Espesor ( $\mu\text{m}$ )	Temperatura ambiente*	Alta temperatura**	
			$\sigma$ (MPa)	Temperatura de ensayo ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\sigma$ (MPa)
7.5B(Ba)	Una capa	$256 \pm 28$	$42 \pm 8$	800	$11 \pm 0.9$
	Dos capas	$375 \pm 45$	$37 \pm 10$	800	$10 \pm 0.3$
10B(Sr)	Una capa	$238 \pm 47$	$30 \pm 11$	800	$10 \pm 0.3$
	Dos capas	$349 \pm 39$	$19 \pm 8$	700	$65 \pm 9$
				700	$38 \pm 6$

Número de muestras ensayadas: \* 5 para la composición 10B(Sr) y 9-11 para la composición 7.5B(Ba) \*\* 3 a alta temperatura.

Ambos sellos presentan una disminución de la resistencia con el aumento de la temperatura, con reducciones en los valores de  $\sim 75\%$  para la composición de bario y  $\sim 66\%$  para la composición de estroncio a  $800^{\circ}\text{C}$ , obteniéndose valores de 11 y 10 MPa, respectivamente. Los mayores valores se obtienen para la composición de estroncio a  $700^{\circ}\text{C}$ , con resistencias de 65 MPa, debido al efecto de reforzamiento que provoca la fluencia de la fase vítrea comentado anteriormente. Este comportamiento evidencia el efecto de fluencia que tiene la fase vítrea residual y su influencia positiva en este último caso en las propiedades mecánicas.

La influencia del espesor del sello en las uniones muestra una tendencia ligeramente negativa en el caso de la composición 7.5B(Ba) aunque los valores se mantienen dentro de la desviación de la medida. Para la composición 10B(Sr) esta influencia es marcadamente negativa, disminuyendo los valores de resistencia a medida que aumenta el espesor. Esta mayor influencia del espesor del sello en la composición de estroncio se explica, como ya comentamos anteriormente en los resultados de resistencia a la tracción, debido a las tensiones de compresión que se producen durante el enfriamiento causadas por diferencias entre el CTE entre el vitrocerámico y el acero, que provocan un aumento de la resistencia a la tracción, de tal manera que cuanto menor sea el espesor del sello mayor será el estrés residual compresivo y mayor la resistencia de la unión [22]. Este efecto es más acusado en la composición 10B(Sr), como se puede observar en la Figura 8.32, debido a la mayor diferencia en el CTE entre los vitrocerámicos de esta composición y el Crofer22APU, como ya se observó en el Capítulo 6. De acuerdo con esta discusión los vitrocerámicos de la composición 7.5B(Ba) que presentan menor diferencia en el CTE con el Crofer22APU presentan menores tensiones residuales con el acero que los de la composición 10B(Sr).

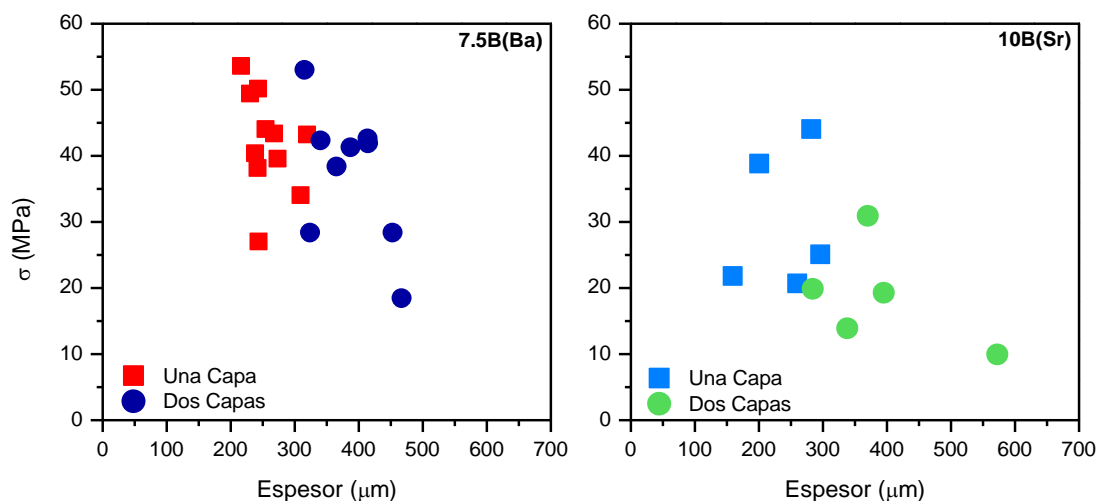


Figura 8.32 Influencia del espesor del sello en los valores de resistencia a la flexión, izquierda composición 7.5B(Ba), derecha composición 10B(Sr).

Se empleó la distribución de Weibull para comprobar la fiabilidad de los valores, debido al mayor número de muestras ensayadas de la composición de bario y teniendo en cuenta la importancia del número de ensayos en el uso de esta distribución, se seleccionaron sólo los resultados de esta composición para su análisis estadístico. La Figura 8.33 recoge los resultados de la distribución bi-paramétrica de Weibull para la barras selladas con una y dos capas de vitrocerámico de la composición 7.5B(Ba).

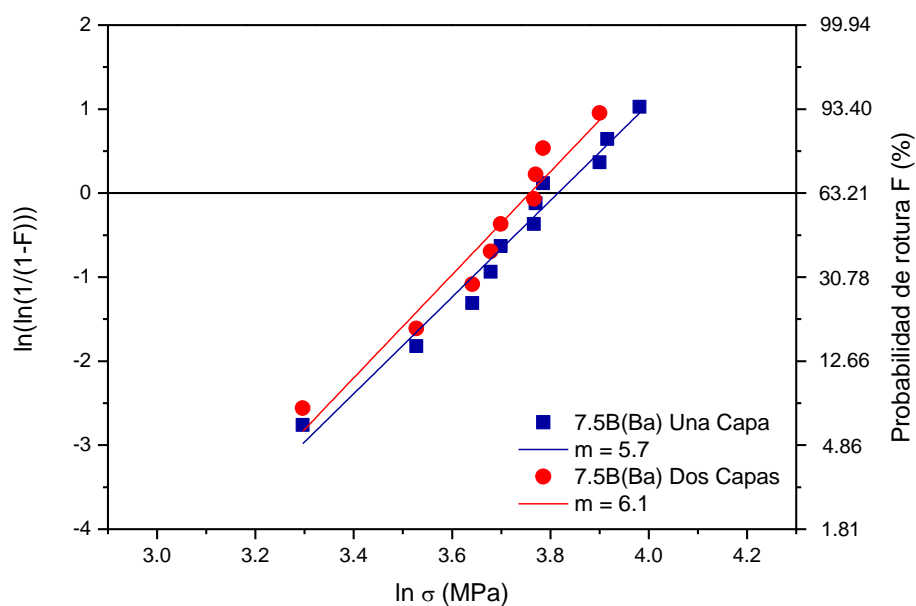


Figura 8.33 Distribución de Weibull para las barras unidas con una o dos capas de la composición 7.5B(Ba).

Los datos revelan módulos de Weibull entre 5.7 y 6.1, con un pequeño aumento de la fiabilidad de las muestras con mayor espesor del sello, estos valores son similares a los obtenidos para las barras sinterizadas de esta composición con 24 h de tratamiento térmico con un valor de 6.4 (Capítulo 7). Como indican los valores del módulo de Weibull, estas medidas presentan mayor dispersión de los datos que las medidas de resistencia a la tracción.

Como es de esperar, los valores de resistencia de las uniones son menores respecto a las resistencias obtenidas en el Capítulo 7 para los materiales en volumen debido a las diferencias en la sinterización y procesamiento de los materiales, uso de aglomerantes, plastificantes,... que pueden afectar a la microestructura de los vitrocerámicos y a su porosidad como se observó anteriormente (Figura 8.29 C y D).

Si se comparan los valores obtenidos con los descritos en la literatura empleando el mismo tipo de ensayos con espesores de sello similares y recogidos en el apartado 1.4.2, los valores de 42 MPa obtenidos a temperatura ambiente para la composición 7.5B(Ba) son superiores a los descritos en la literatura con valores de 34 y 25 MPa para los sellos H-P y B [7,22], respetivamente, y similares a los valores de 30 MPa obtenidos para la composición 10B(Sr). A 800°C los valores observados de ~ 10 MPa obtenidos para ambas composiciones son 10 veces superiores a los obtenidos para el sello H-P con valores de ~ 1 MPa pero son menores que los presentados por el sello B con valores de ~ 30 MPa. Los mejores valores de resistencia de 65 MPa obtenidos a 700°C para la composición 10B(Sr) se muestran muy superiores a los valores obtenidos para cualquiera de los sellos ensayados en la misma configuración descritos en la literatura.

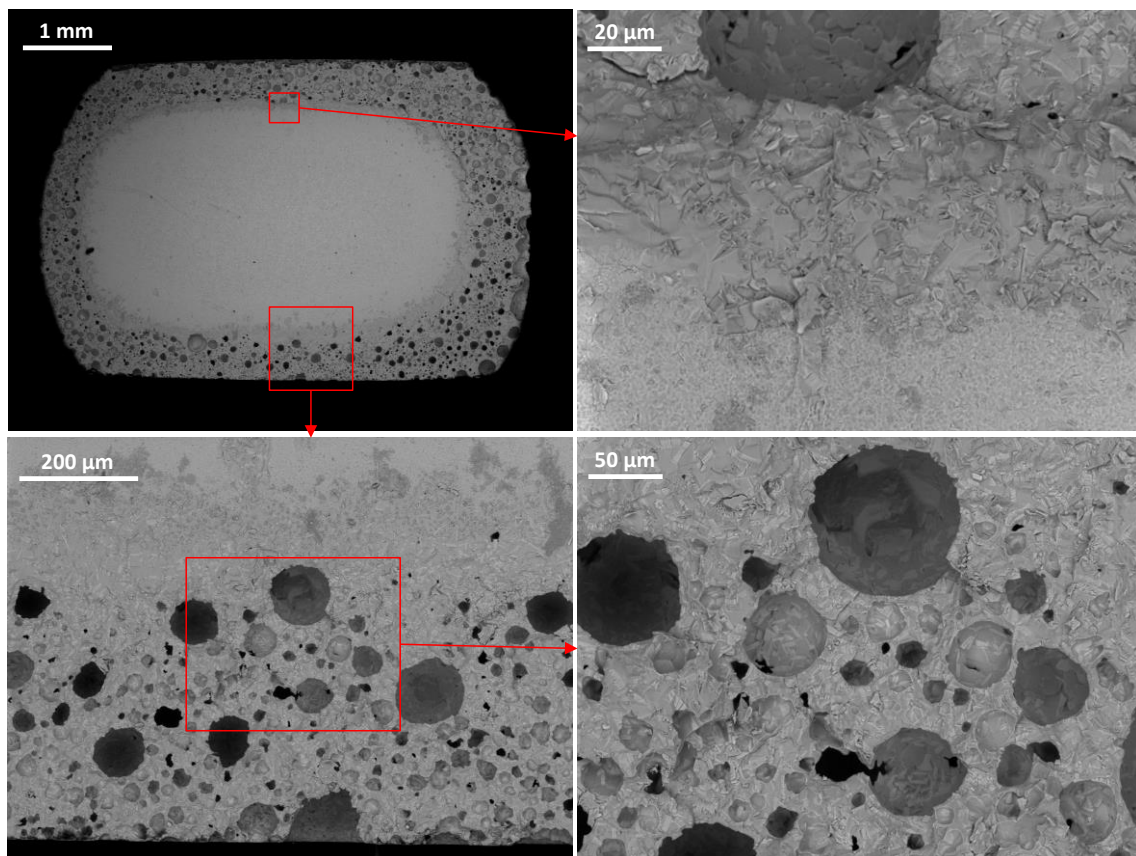
### 8.7.1 Información fractográfica

Debido a la alta porosidad detectada en estas muestras, se llevó a cabo un estudio fractográfico de las barras selladas para observar la microestructura de las uniones, el grado de porosidad de la mismas y los defectos presentes, ya que los valores de resistencia están directamente influenciados por estos defectos que originan el fallo del material. Todas las barras selladas presentan fallo a través del sello, no observándose fallo a través de la unión con el acero. Las Figura 8.34 y Figura 8.35 muestran las superficies de fractura obtenidas tras los ensayos de flexión para barras selladas de la composición 7.5B(Ba) y 10B(Sr), respectivamente.

En la composición de bario (Figura 8.34) se observa una alta porosidad con tamaños de poros que varían entre 10 y 150  $\mu\text{m}$ , esta porosidad parece concentrarse en las zonas externas de la

muestra presentándose en el interior de la misma una excelente densificación que puede ser la responsable de los mejores valores de resistencia obtenidos a temperatura ambiente. La porosidad circular parece cerrada excepto en los extremos de las barras, lo que sugiere que se ha quedado atrapado gas durante el proceso de quemado del aglomerante empleado para la fabricación de estas muestras. Esta porosidad externa fue también detectada en las muestras obtenidas para la determinación de la estanqueidad para las que se empleó el mismo programa de sellado aunque no los mismos aditivos orgánicos.

Todas las muestras de la composición de bario fallan a través de los poros debido a la propagación de grietas originadas desde la superficie en tracción. Cuando las grietas llegan a la zona central bien densificada, esta produce un reforzamiento de la estructura y probablemente por esta razón los valores de resistencia de esta composición son mayores a temperatura ambiente.



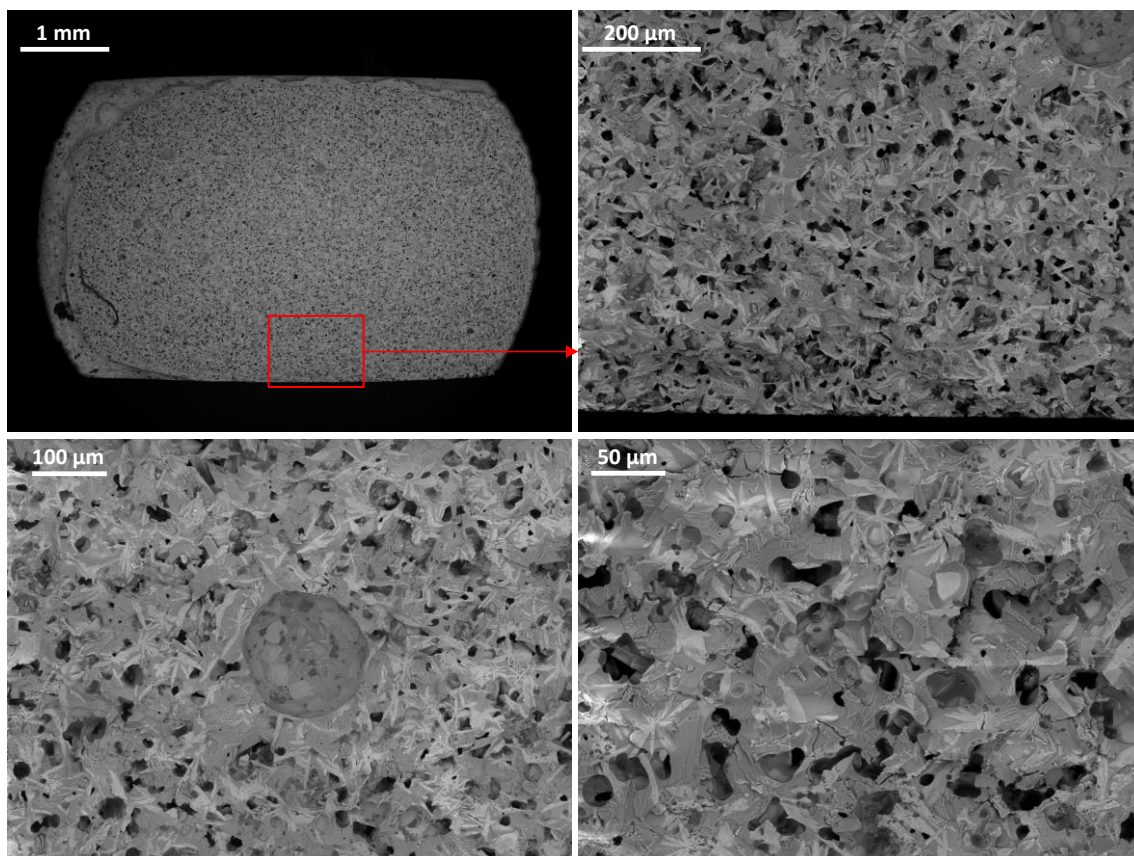
*Figura 8.34 Imágenes MEB de las superficies de fractura después de los ensayos de flexión a temperatura ambiente de la composición 7.5B(Ba).*

Las barras de la composición 10B(Sr) (Figura 8.35) muestran distinta microestructura a la que presenta la composición 7.5B(Ba). En este caso la estructura global de la muestra es más



homogénea no presentándose diferencias en la densificación entre las zonas centrales y las externas. La porosidad es mucho más pequeña que en el caso de la composición de bario, del orden de 10-50  $\mu\text{m}$ , aunque también se observan poros grandes de en torno a las 150  $\mu\text{m}$  pero aislados y de carácter minoritario.

Las muestras de esta composición rompen por coalescencia de defectos, los menores valores de resistencia alcanzados a temperatura ambiente por estas muestras a pesar de que los defectos que presentan son mucho más pequeños que en la composición de bario, se explica debido a la alta concentración de los mismos. Este comportamiento ya se observó en el Capítulo 7, en el que disminuía la resistencia a temperatura ambiente de los materiales a medida que aumentaba el grado de cristalización debido al aumento de concentración de los defectos a pesar de que estos disminuían de tamaño provocando un aumento de la fiabilidad del material.



*Figura 8.35 Imágenes MEB de las superficies de fractura después de los ensayos de flexión a temperatura ambiente de la composición 10B(Sr).*

## 8.8 Conclusiones

A lo largo de este capítulo, a través de la optimización de los programas de sellado en cada caso, se han obtenido uniones con estanqueidad adecuada y en relación a los requerimientos de estos materiales. La alta temperatura de sellado (1000°C) necesaria en el caso de la composición 7.5B(Ba) para alcanzar una adecuada estanqueidad debido a su mayor velocidad de cristalización y por lo tanto alta viscosidad y peores propiedades de mojado, es un punto desfavorable para el uso de esta composición como sello en IT-SOFC ya que el acero a esas temperaturas sufre mayor degradación y además puede incluso reblandecer ligeramente. En cambio la composición 10B(Sr) se ha podido sellar a la temperatura típica empleada para estos materiales (850°C) obteniéndose valores iniciales de estanqueidad superiores para esta composición que para la de 7.5B(Ba). Los valores de estanqueidad se mantienen dentro de los requerimientos en todos los casos estudiados: evolución con el tiempo de tratamiento térmico en aire (grado de cristalización del sello), respuesta al ciclado térmico y tratamiento térmico en atmósfera reductora. En cambio, la composición de bario muestra valores por debajo de los requeridos tras el ciclado térmico y el tratamiento térmico en atmósfera reductora, por lo que esta composición posee menor estabilidad debido a la creación de grietas y porosidad, respectivamente.

Las fases cristalinas de ambos vitrocerámicos obtenidas durante los programas de sellado a diferentes temperaturas respecto a las empleadas en el capítulo 6 son las mismas, manteniéndose las fases cristalinas principales en ambos casos, por lo que el empleo de temperaturas distintas no favorece la precipitación de nuevas fases cristalinas.

La resistencia eléctrica a alta temperatura de las uniones se mantuvo dentro de los requerimientos para los sellos SOFC, presentando un ligero mejor comportamiento aislante la composición 10B(Sr). Además los vitrocerámicos de esta composición con 300 h de envejecimiento térmico presentan mayor resistencia eléctrica respecto al vitrocerámico después de sellar lo que indica un reforzamiento del carácter aislante por parte de las fases cristalinas.

A través del estudio de las secciones transversales de las muestras selladas con el acero, se observó que las uniones de la composición 10B(Sr) demostraron una mayor estabilidad de las mismas respecto a la composición 7.5B(Ba). La formación de una espinela de Cr y Mn en el caso de la composición 10B(Sr) confiere estabilidad a la interfase ya que esta capa presenta mayor estabilidad que el óxido de cromo, disminuyendo además la evaporación y difusión de los elementos del acero hacia el sello y la formación de productos de corrosión como el  $\text{SrCrO}_4$

que puede conducir a la separación física de la unión. Aunque la formación de esta capa no se aprecia después del sellado, si se observa su creación tanto en aire como en atmósfera reductora y tras el ciclado térmico, viéndose favorecida la cinética de la misma en condiciones oxidantes. La formación de esta capa no fue detectada en las uniones de la composición 7.5B(Ba), donde sí se encontró difusión de Cr del acero hacia el vitrocerámico.

La composición 10B(Sr) presenta mayor estabilidad frente al ciclado térmico que la composición de bario ya que esta última muestra microgrietas tras este tratamiento a las que se atribuye la disminución de la estanqueidad de esta composición. La aparición de grietas tras el ciclado térmico se asocia con la menor relajación del estrés de que tiene esta composición debido a su menor contenido de fase vítrea respecto a la composición 10B(Sr), confirmándose el efecto positivo que ejerce la fase vítrea en la liberación de tensiones.

Las uniones de los vitrocerámicos con el electrolito presentaron en general buena compatibilidad química para las dos composiciones, aunque la composición 10B(Sr) muestra mejor estabilidad de la unión con la formación de una interfase con el electrolito limpia y continua sin la presencia de grietas o huecos. El ciclado térmico la unión Crofer22H-sello 10B(Sr)-8YSZ muestra una excelente adherencia de las interfases de reacción con la ausencia de grietas, no se detectó difusión de los elementos del sello hacia el electrolito ni viceversa.

Se obtuvieron similares resistencias a la tracción a temperatura ambiente de las uniones en las dos composiciones, a su vez estas resistencias se encuentran en el mismo orden de magnitud que otros sellos ensayados empleando la misma configuración, pero los valores se encuentran un orden de magnitud por debajo de otros ensayos de tracción para estos materiales, confirmándose una contribución de fuerzas de flexión en esta medidas. Debido a este efecto, la comparación entre los valores debe ser sólo de forma cualitativa y no cuantitativa. Los valores de resistencia aumentan con el grado de cristalización del sello especialmente para la composición 10B(Sr), confirmándose la estabilidad mecánica que confiere la cristalización del sello. También se demostró que el mayor espesor del sello tiene un efecto negativo sobre la resistencia a la tracción debido a tensiones compresivas durante el enfriamiento causadas por desajustes en el CTE, siendo este efecto mayor en la composición 10B(Sr). Esta medidas demostraron una baja dispersión de los resultados mostrando módulos de Weibull altos, que aumentan tras la cristalización adicional hasta valores de  $\sim 70$  en el caso de la composición 10B(Sr).

La resistencia de las uniones fue determinada a temperatura ambiente y alta temperatura mediante la flexión de barras selladas. Las curvas carga-deformación muestran un

comportamiento lineal a temperatura ambiente confirmándose el comportamiento frágil típico de los materiales vítreos y cerámicos. Esta linealidad se pierde a medida que aumenta la temperatura del ensayo, a 700°C la composición 10B(Sr) presenta un comportamiento dúctil relacionado con el reblandecimiento de la fase vítrea residual que refuerza la resistencia de las uniones.

Los valores de resistencia a la flexión obtenidos a temperatura ambiente de 42 MPa son superiores para la composición 7.5B(Ba) respecto a los valores de la composición 10B(Sr) que proporcionó valores de 30 MPa debido a la excelente densificación que presentan las muestras de esta composición en el centro de las mismas. Los valores obtenidos de resistencia a 800°C de ~ 10 MPa disminuyen entre un 75-66 % respecto a los valores obtenidos a temperatura ambiente. Los mejores resultados de resistencia los presenta la composición 10B(Sr) a 700°C con valores de 65 MPa debido al reforzamiento que ejerce el reblandecimiento de la fase vítrea residual que mediante su deformación viscoelástica/plástica permite el auto-curado de las grietas originadas durante el ensayo provocando que las muestras soporten una mayor carga. Este último valor es superior a los encontrados en la bibliografía para este tipo de materiales ensayados en la misma configuración.

## 8.9 Referencias

- [1] L. Blum, S.M. Groß, J. Malzbender, U. Pabst, M. Peksen, R. Peters, et al., Investigation of solid oxide fuel cell sealing behavior under stack relevant conditions at Forschungszentrum Jülich, J. Power Sources. 196 (2011) 7175–7181. doi:10.1016/j.jpowsour.2010.09.041.
- [2] S.M. Gross, T. Koppitz, J. Remmel, J. Bouche, U. Reisgen, Joining properties of a composite glass-ceramic sealant, Fuel Cells Bull. (2006) 12–15.
- [3] K. Eichler, G. Solow, P. Otschik, W. Scha, BAS ( BaO . Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> . SiO<sub>2</sub> ) -glasses for High Temperature Applications, J. Eur. Ceram. Soc. 19 (1999) 1101–1104.
- [4] K.D. Meinhardt, D.-S. Kim, Y.-S. Chou, K.S. Weil, Synthesis and properties of a barium aluminosilicate solid oxide fuel cell glass–ceramic sealant, J. Power Sources. 182 (2008) 188–196. doi:10.1016/j.jpowsour.2008.03.079.

- [5] Z. Yang, J.S. Hardy, M.S. Walker, G. Xia, S.P. Simner, J.W. Stevenson, Structure and Conductivity of Thermally Grown Scales on Ferritic Fe-Cr-Mn Steel for SOFC Interconnect Applications, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) A1825. doi:10.1149/1.1797031.
- [6] N.H. Menzler, P. Batfalsky, L. Blum, M. Bram, S.M. Groß, V.A.C. Haanappel, et al., Studies of Material Interaction After Long-Term Stack Operation, *Fuel Cells*. 7 (2007) 356–363. doi:10.1002/fuce.200700001.
- [7] Y. Zhao, Thermo-Mechanical Properties of Glass-Ceramic Solid Oxide Fuel Cell Sealant Materials, 2013.
- [8] H.T. Chang, C.K. Lin, C.K. Liu, Effects of crystallization on the high-temperature mechanical properties of a glass sealant for solid oxide fuel cell, *J. Power Sources*. 195 (2010) 3159–3165. doi:10.1016/j.jpowsour.2009.12.008.
- [9] X. Fu, L. Fang, S. Niu, H. Zhang, Luminescence properties and energy transfer investigations of  $\text{SrMgSi}_2\text{O}_6\text{:Ce,Tb}$  phosphors, *J. Lumin.* 142 (2013) 163–166. doi:10.1016/j.optmat.2014.01.023.
- [10] D. Jia, W. Jia, Y. Jia, Long persistent alkali-earth silicate phosphors doped with  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ , *J. Appl. Phys.* 101 (2007) 1–6. doi:10.1063/1.2409767.
- [11] L. Zhan-Jun, Z. Hong-Wu, S. Meng, S. Jiang-Shan, F. Hai-Xia, A facile and effective method to prepare long-persistent phosphorescent nanospheres and its potential application for in vivo imaging, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 24713–24720. doi:10.1039/c2jm35650c.
- [12] Z. Yang, G. Xia, K.D. Meinhardt, K.S. Weil, J.W. Stevenson, K. Scott, Chemical Stability of Glass Seal Interfaces in Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells, *J. Mater. Eng. Perform.* 22 (2003) 2892–2899. doi:10.1007/s11665-013-0731-8.
- [13] F. Smeacetto, A. Chrysanthou, T. Moskalewicz, M. Salvo, Thermal cycling of Crofer22APU-sealant-anode supported electrolyte joined structures for planar SOFCs up to 3000h, *Mater. Lett.* 111 (2013) 143–146. doi:10.1016/j.matlet.2013.08.025.
- [14] C.K. Lin, J.Y. Chen, J.W. Tian, L.K. Chiang, S.H. Wu, Joint strength of a solid oxide fuel cell glass–ceramic sealant with metallic interconnect, *J. Power Sources*. 205 (2012) 307–317. doi:10.1016/j.jpowsour.2012.01.048.

- [15] Y.S. Chou, J.W. Stevenson, P. Singh, Effect of pre-oxidation and environmental aging on the seal strength of a novel high-temperature solid oxide fuel cell (SOFC) sealing glass with metallic interconnect, *J. Power Sources*. 184 (2008) 238–244. doi:10.1016/j.jpowsour.2008.06.020.
- [16] F. Smeacetto, A. Chrysanthou, M. Salvo, Z. Zhang, M. Ferraris, Performance and testing of glass-ceramic sealant used to join anode-supported-electrolyte to Crofer22APU in planar solid oxide fuel cells, *J. Power Sources*. 190 (2009) 402–407. doi:10.1016/j.jpowsour.2009.01.042.
- [17] G. Kaur, K. Singh, O.P. Pandey, D. Homa, B. Scott, G. Pickrell, Structural and thermal properties of glass composite seals and their chemical compatibility with Crofer 22APU for solid oxide fuel cells applications, *J. Power Sources*. 240 (2013) 458–470. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.03.142.
- [18] M. Mantel, Effect of double oxide layer on metal–glass sealing, *J. Non. Cryst. Solids*. 273 (2000) 294–301. doi:10.1016/S0022-3093(00)00137-X.
- [19] Y.S. Chou, J.W. Stevenson, P. Singh, Novel Refractory Alkaline Earth Silicate Sealing Glasses for Planar Solid Oxide Fuel Cells, *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007) B644–B651. doi:10.1149/1.2733868.
- [20] J. Bouche, Investigation of glass-ceramic materials for the sealing in Solid Oxide Fuel Cells, Ruhr-Universität Bochum, 2009.
- [21] S.T. Mixture, M.O. Naylor, T. Jin, J.E. Shelby, Galliosilicate glasses for viscous sealants in solid oxide fuel cell stacks: Part II: Interactions with yttria stabilized zirconia and stainless steel coated with alumina, *Int. J. Hydrogen Energy*. 38 (2013) 16328–16337. doi:10.1016/j.ijhydene.2013.09.138.
- [22] J. Malzbender, Y. Zhao, T. Beck, Fracture and creep of glass–ceramic solid oxide fuel cell sealant materials, *J. Power Sources*. 246 (2014) 574–580. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.08.010.
- [23] S.M. Gross, D. Federmann, J. Remmel, M. Pap, Reinforced composite sealants for solid oxide fuel cell applications, *J. Power Sources*. 196 (2011) 7338–7342. doi:10.1016/j.jpowsour.2011.02.002.

- [24] B. Cela Greven, S.M. Gross-Barsnick, D. Federmann, R. Conradt, Strength Evaluation of Multilayer Glass-Ceramic Sealants, Fuel Cells. 13 (2013) 565–571. doi:10.1002/fuce.201200155.
- [25] S.M. Gross-Barsnick, C. Babelot, D. Federmann, U. Pabst, Optimization of Tensile Strength Measurements on Glass-Ceramic Sealant Used for SOFC Stacks, ECS Trans. 68 (2015) 2573–2582. doi:10.1149/06801.2573ecst.





## **CHAPTER 9**

---

### **Laser cladding of glass-ceramic sealants for SOFC**



## 9 *Laser cladding of glass-ceramic sealants for SOFC*

Despite of some reduction of SOFC operation temperature during the last decade [1], the production cost of the units are still high to be cost-effective. In the last years a new approach it has been developed to save time and cost in the joining process of these devices: the laser cladding of glass-ceramic sealants.

Manufacturing of SOFC requires a joining process to obtain a gastight and electrically insulating joint between generally two metallic parts (window frame and interconnect) and to separate cathode and anode in an anode-supported p-SOFC in order to stack a serial repeat unit. Generally, for the implementation of the seal a paste obtained from glass powder mixed with alcohol and a binder is prepared and applied to the parts to be sealed; after that the entire stack is heated up at temperatures between 800-1000°C in an electrical furnace during some hours [2,3]. An alternative to save production cost is a sealing time reduction. For this purpose, the laser joining technology could offer a huge reduction of time process, from hours to minutes. Other advantages of this approach are an accurate and localized energy (without the need of heating up all the stack) due to the high power density of the laser and an improvement of the glass wetting during joining due to the higher temperatures (which allows obtaining a better adhesion) but there are also some disadvantages like the appearance of bubbles and cracks due to the thermal stresses and the lack of a mechanism to reduce these stresses [4]. The repair of un-tight stack is another interesting application of the laser joining technology but requires employing higher temperatures in this case to re-melt the glass-ceramic.

Laser technology has been widely used for the improvement of the joining of different materials [5–8]. Two recent publications [4,9] describe this new approach for sealing SOFCs. In the first publication the authors have employed 3 types of laser (Nd:YAG, CO<sub>2</sub> and Diode laser), concluding that the best laser for the glass-melting is the CO<sub>2</sub> laser but the best joining results were obtained using Nd:YAG [4]. In the second study the repair concept for un-tight stack was explored, noticing that this approximation is possible and the reparation process is influenced by the capillarity force of the residual glassy phase of the sealant inside the cracks [9].

In this chapter, a CO<sub>2</sub> laser was employed to obtain stable joints introducing some variables in the laser process to improve the adhesion. In order to achieve a high sealing quality several properties have been taken into account such as: laser radiation absorption, fitting of thermal expansion coefficient (TEC) and an accurate wetting between glass and steel. After laser

cladding, different properties of the seal have been studied to observe the influence of laser cladding in the composition, structure and crystallization of the seal. Due to the high thermal differences during laser process, another objective has been to evaluate residual stresses of glass-ceramics/metal joins in view of optimizing its overall mechanical performance. The (hkl)-dependence of the stress state has been determined by peak shift measurements of an unstressed piece of Crofer22APU steel compared with the steel covered with glass after laser cladding process with and without further thermal treatment.

### 9.1 Characterization of the glass

The chemical composition was analyzed by X-ray Fluorescence Spectroscopy (XRF) and Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy (ICP-OES), the results are shown in Table 9.1. The experimental results after furnace melting show some impurities of SrO, K<sub>2</sub>O and Na<sub>2</sub>O which came from the raw materials and melting process. After laser cladding a new impurity appears (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), Fe from the diffusion of Crofer22APU. It has to be noted also a small decrease in the boron content after laser cladding due to the high temperature applied during laser process which drives to a small volatilization of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Table 9.1 Chemical composition of glass 7.5B(Ba) for laser welding (in wt %).

Glass 7.5B(Ba)	SiO <sub>2</sub> (±0.2)	MgO (±0.1)	BaO (±0.4)	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (±0.1)	Impurities (±0.02)			
					SrO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Nominal	34.6	8.8	50.2	6.3			----	
Analyzed	35.4	7.6	49.7	6.3	0.11	0.21	0.49	---
After laser cladding	35.8	7.5	51.0	5.0	0.06	0.10	0.35	0.15

The dilatometric properties of the selected glass composition showed previously in chapter 6, illustrate a good fit of CTEs between glass, glass-ceramics with different thermal treatments (24 h and 100 h at 800°C), 8YSZ and Crofer22APU, which is the steel substrate employed in laser process

In order to study the crystallization mechanism of the glass, DTA measurements were carried out employing three particle sizes and a heating rate of 10°C/min, the bigger particle size simulates the crystallization in the laser samples as in bulk material. Figure 9.1 shows a shift of the exothermic crystallization peak ( $T_p$ ) at higher temperatures and a decrease in the intensity of the peak when the particle size increases indicating a superficial crystallization mechanism

[10]. Table 9.2 summarizes all the parameters obtained from DTA curves ( $T_g$ : transformation temperature,  $T_x$ : temperature at which crystallization begins and  $T_p$ : crystallization temperature).

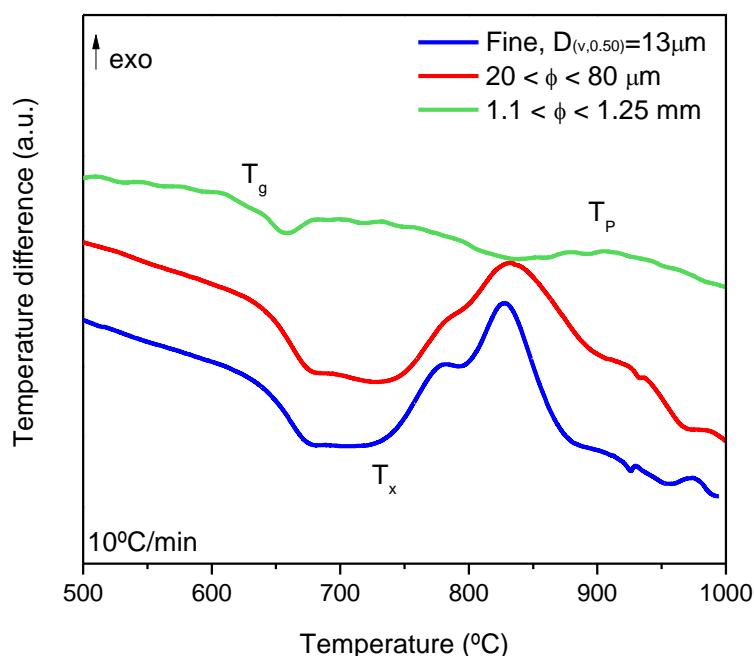


Figure 9.1 DTA at 10°C/min for three different particle sizes.

Table 9.2 Characteristic temperatures obtained from DTA curves represented in Figure 9.1.

Particle size	$T_g \pm 5$ (°C)	$T_c \pm 5$ (°C)	$T_{p1} \pm 5$ (°C)	$T_{p2} \pm 5$ (°C)	$T_m \pm 5$ (°C)
Fine ( $D_{v,0.50} = 13 \mu\text{m}$ )	640	736	779	831	-
$20 < \phi < 80 \mu\text{m}$	638	738	782	839	-
$1.1 \text{ mm} < \phi < 1.25 \text{ mm}$	638	842	-	924	1080

As have been observed in chapter 6, the crystallization peaks have a dependence with the temperature, the increasing in the particle size causes a displacement of peaks to higher temperatures due to the greater specific area of small particles that causes a higher nuclei concentration [11–13]. According to Thakur et al. there is a strong dependence of  $T_p$  with the particle size when the surface crystallization mechanism prevails [14]. Taking into account this strong dependence, the crystallization mechanism proposed for the bulk glass seems to be the same that has been identified in chapter 6 for two particles size, so it can be concluded that there the surface crystallization mechanism do not vary with the particle size in 7.5B(Ba) composition.

## 9.2 Characterization of the reaction interfaces (SEM and EDX)

Figure 9.2 shows the glass coatings obtained by laser cladding. The coatings have  $1.7 \pm 0.1$  mm of thickness and a width of  $5.9 \pm 0.3$  mm. The coating rates at 90 W are between 1-1.5 mm/s. An average of 1.25 mm/s produces a required time of 40 seconds for a line of 5 cm. Samples present a light green color due to the diffusion of Fe from Crofer22APU to glass observed previously by chemical analysis (Table 9.1). The steel supports with a thickness of 1 mm do not present any deformation after laser welding. One of the problems of using CO<sub>2</sub> laser is that the steel would not receive enough energy from the laser by heat transference because the radiation is almost completely absorbed by the glass, which can result in a poor adhesion [4]. In order to solve this problem, the steel has been heated indirectly up to 200°C, thereby improving the laser welding process and obtaining better adhesion between the materials.



Figure 9.2 a) Samples obtained by laser cladding and b) detail of the thickness.

Although the cladding temperature could not be measured with accuracy with a pyrometer, it is possible to ensure that the maximum temperature reached is slightly higher than the melting temperature of the glass (see DTA curves, Table 9.2) (enough to provoke glass fluency without a massive contamination with the iron coming from the steel). An estimated value taking into account the glass melting temperature is 1100-1150°C.

Figure 9.3 present the interfaces between glass and steel after laser cladding. An amorphous and well densified material was obtained by laser welding (Figure 9.3 a); some minor bubbles and small gaps between steel and glass were observed due to two causes: the fast cooling and some inhomogeneities during laser process.

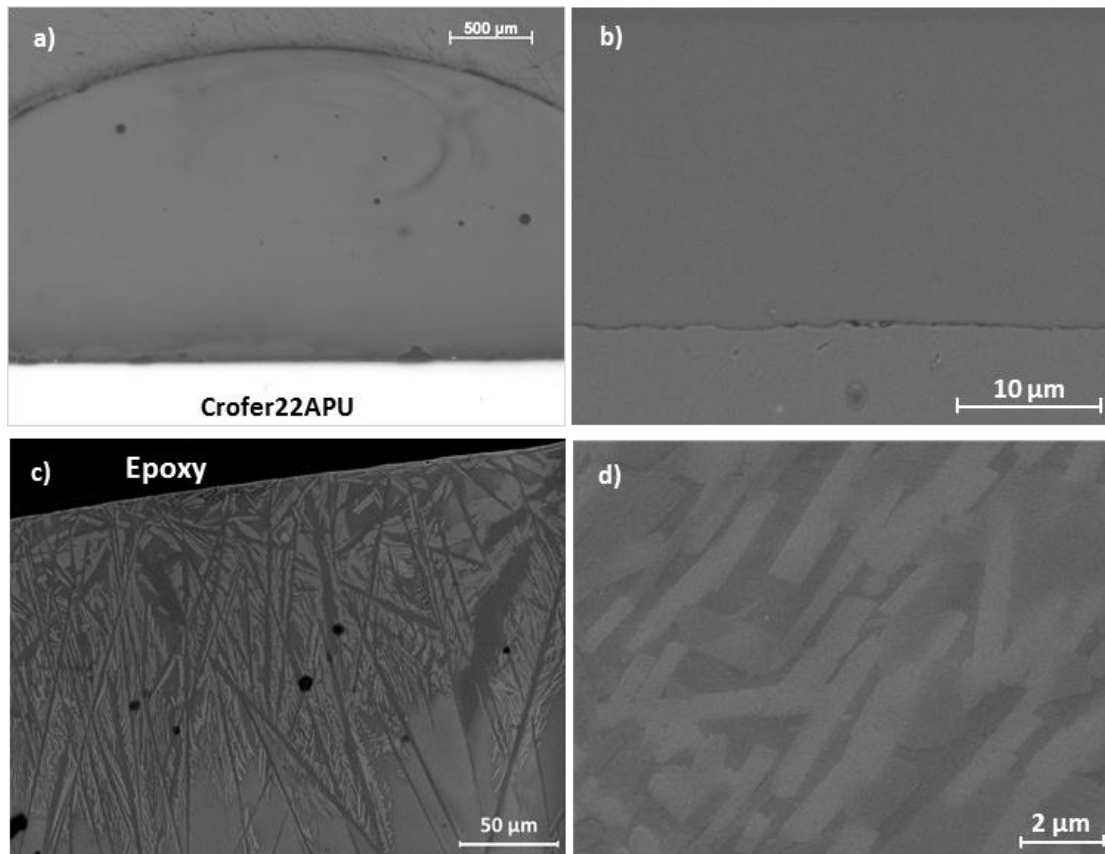
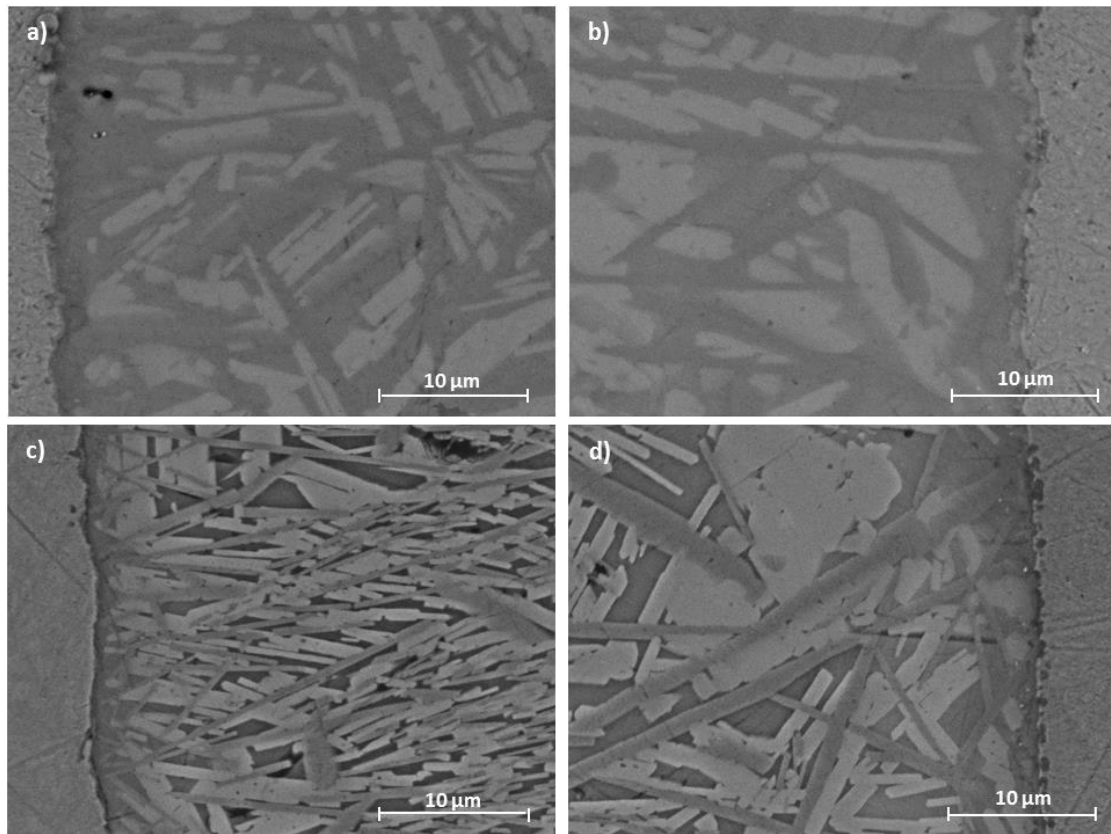


Figure 9.3 a) Optical image of the glass-steel interface after laser cladding, b) SEM magnification of the interface of figure a, c) SEM detail of the crystallization in the outer part of a laser sample after 10 h at 800°C and d) FEG-SEM image a laser sample after 100 h at 800°C (center).

Samples present a good adhesion with the steel as observed in Figure 9.3 b. The crystallization was also investigated after thermal treatment during 10 and 100 h at 800°C (Figure 9.3 c and d, respectively). Some cracks occurred due to the thermal aging and to the metallographic preparation of the samples. A surface crystallization mechanism is observed in Figure 9.3 c, confirming the DTA measurements (chapter 6). Needle-like crystals were observed in the interfaces with steel and air. As shown in Figure 9.3 d, the crystallization is homogeneous in the whole area of the sample after 100 h at 800°C.

As described in the experimental part in chapter 3, sandwich samples steel/glass-ceramic/steel were obtained in an electrical furnace after joining of a second steel plate on top of a glass welded by laser. Figure 9.4 shows two sandwich samples after joining during 100h at 800°C, one after joining and the second after joining and subsequent thermal cycling (50 cycles). A higher magnification of both interfaces with the steel can be observed in Figure 9.4; on the left side (figures a and c) is the glass-ceramic/steel interface obtained by laser cladding and thermal treatment; on the right side (figures b and d) the interface obtained by furnace joining

is observed. A bigger crystal size is obtained in the steel joined in a furnace. After joining and thermal cycling a good adhesion with the steel is still observed along with an increase in the crystal size after thermal cycling.



*Figure 9.4 a) and b) SEM Cross-section of a sample joint during 100 h at 800°C c) and d) similar specimen joint as above and thermally cycled (50 cycles).*

EDX linear analysis on the laser interface (Figure 9.5) shows a thin layer between the steel and the glass-ceramic with thickness between 1 and 0.5 µm. All the components of the glass matrix (Si, Ba, O, Mg, B) and Fe, Cr and Mn from the steel coexist in this layer. The presence of the metals illustrates the diffusion from Crofer22APU to the glass-ceramic, Fe showing the highest values. The concentration of these elements decreases far away of the interface. The EDX analysis also indicates two different crystalline phases containing Si, Ba and O but the dark grey phase is also formed by Mg. The stoichiometry of the Mg phase corresponds with  $\text{BaMg}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  phase, subsequently confirmed by XRD. In addition, some minor enrichment of B in the residual glassy phase was also found.



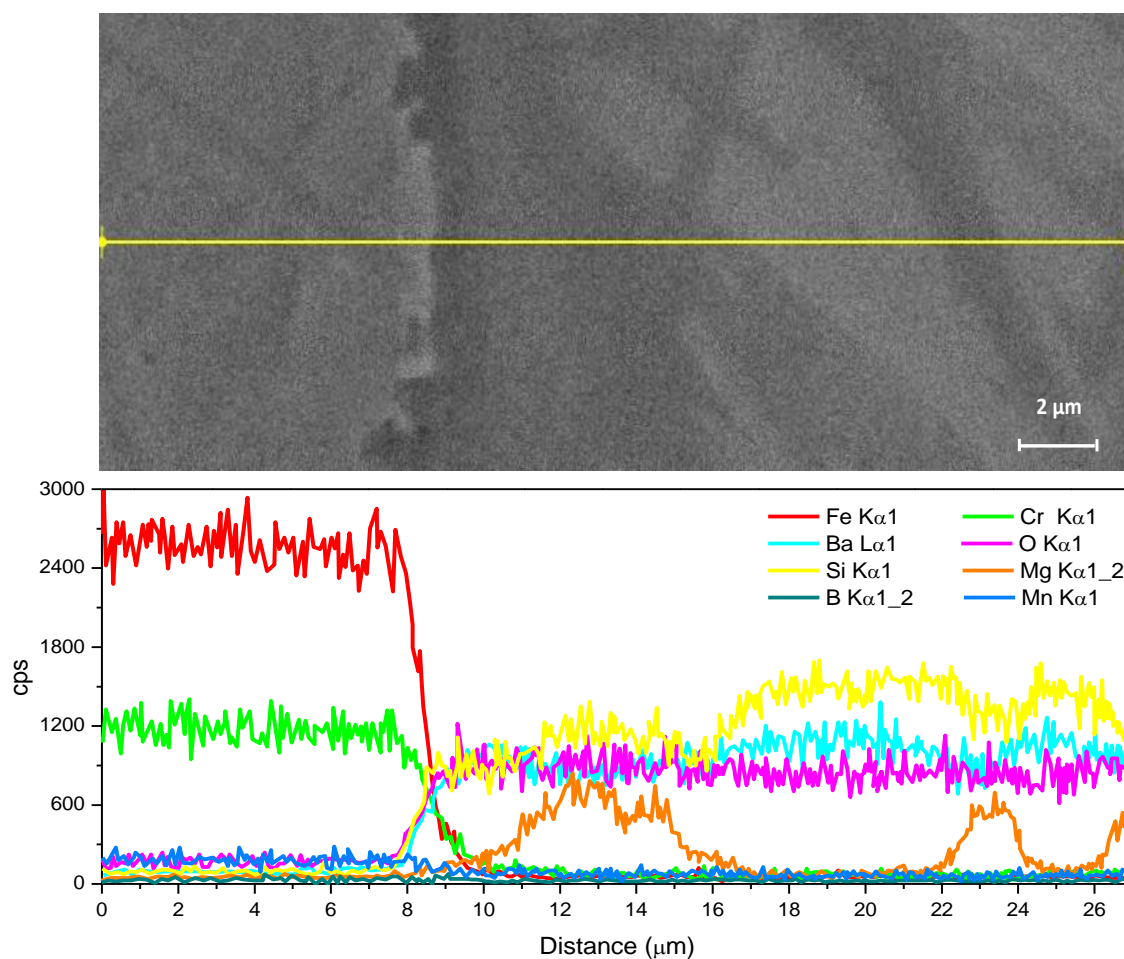


Figure 9.5 Top, FEG-SEM image of laser sample Crofer22APU/7.5B(Ba) GC after 100 h at 800°C and bottom, EDX linear analysis of interface.

### 9.3 Structural characterization: XRD and RMN

Figure 9.6 shows the X-ray pattern for a sample obtained after laser cladding, treated during 100 h at 800°C and thermally cycled. In the same figure, this pattern is compared with those obtained from a powdered sample after 24 and 100 h of thermal treatment at 800°C. A slower crystallization rate of the laser sample compared with compact powdered samples was observed due to differences in the nucleation and crystallization mechanisms. The higher background of laser sample indicates a greater amount of amorphous glassy phase. In all cases the main crystalline phases are:  $\text{BaSi}_2\text{O}_5$  and  $\text{BaMg}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . Additionally,  $\text{Ba}_3\text{Si}_8\text{O}_{21}$  and  $\text{Ba}_2\text{Si}_3\text{O}_8$  phase appears in the powdered sample after 100 h, like has been described previously in chapter 6.

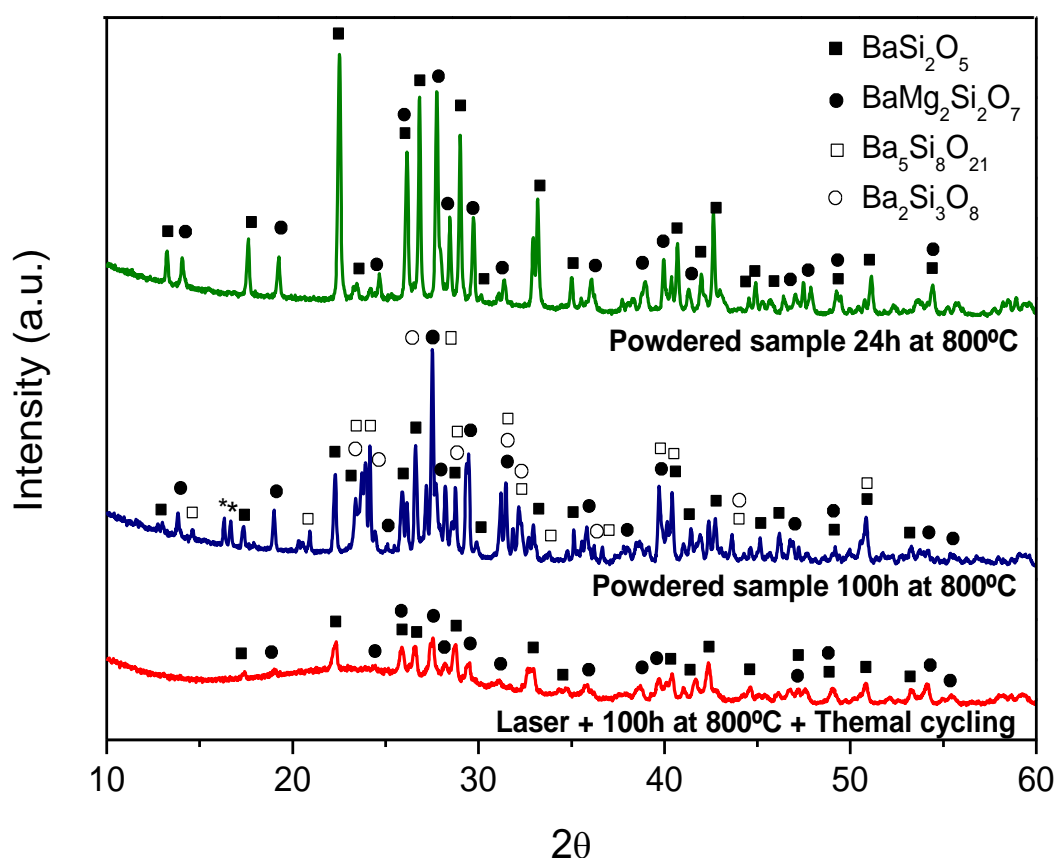


Figure 9.6 XRD patterns for laser sample after 100h at 800°C and thermal cycling (bottom) and powdered samples after thermal treatment of 24 and 100 h at 800°C (top). Peaks with \* are not identified.

Due to the importance of boron oxide in the glass structure, the wettability of the seal and therefore the application of the glass as a seal, it is necessary to identify the boron coordination before and after laser welding to evaluate the possible boron evaporation and the structure changes in the glass matrix.  $^{11}\text{B}$  MAS-NMR spectra were collected for three different samples: base glass after melting, glass after laser cladding and glass after laser cladding and thermal cycling (50 cycles). Figure 9.7 shows the resonance bands in the chemical shift range between 30 and -20 ppm; the broad peaks indicate the amorphous nature of the boron oxide in the glass-ceramics. The first band centered at an isotropic chemical shift ( $\delta_{\text{iso}}$ ) of  $\sim -1$  ppm is assigned to the resonance of  $\text{BO}_4$  groups and have been decomposed in one Gaussian-shape band in order to quantify the amount of  $\text{BO}_4$  units. The second broad band corresponds to two  $\text{BO}_3$  groups: symmetric and asymmetric ( $\text{BO}_{3\text{S}}$  and  $\text{BO}_{3\text{A}}$ ) [16]. Both  $\text{BO}_3$  units show the typical quadrupolar interaction at low magnetic field (9.4 T) and have been

decomposed into two second order quadrupolar bands for the quantification of the groups, one centered at  $\sim 18$  ppm ( $\text{BO}_3$  symmetric) and the other at  $\sim 9$  ppm (asymmetric  $\text{BO}_3$ ). For the simulation of the spectra dmfit software [17] was employed and well known quadrupolar parameters were used for the fitting of  $\text{BO}_3$  units [18,19] (Table 3.7) .

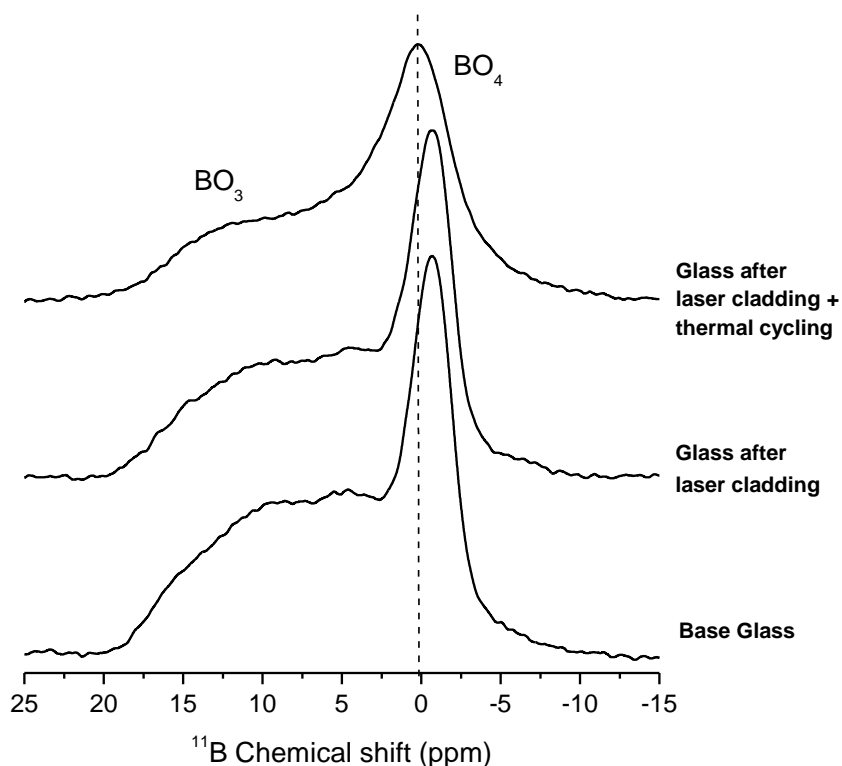


Figure 9.7  $^{11}\text{B}$  MAS-NMR spectra.

A detailed  $^{11}\text{B}$  NMR base glass fitting is shown in Figure 6.50 (left). From the observation of the NMR spectra (Figure 9.7), it is clear that the combination of the intensity of  $\text{BO}_3$  resonances is higher than that the  $\text{BO}_4$  band. Table 9.3 shows the relative concentration of boron units and their isotropic chemical shift, as well as the  $\text{BO}_4/\text{BO}_3$  ratio. The  $^{11}\text{B}$  NMR spectrum of base glass shows the similar  $\text{BO}_4/\text{BO}_3$  ratio than glass after laser welding, indicating that there is no transformation on boron oxide structure inside the glass matrix due to the laser cladding process. The  $\text{BO}_4/\text{BO}_3$  ratio also remains with a similar value for the crystallized glass (after laser cladding and thermal cycling) but a minor displacement of all boron resonances is observed. This displacement has been observed previously for the glass-ceramic of this composition (Table 6.17) after crystallization. The quantification of boron units in glass after laser cladding and thermal cycling shows the transformation of  $\text{BO}_3$  symmetric units into  $\text{BO}_3$  asymmetric units, as a previous step to the conversion of these last units into  $\text{BO}_4$  groups as

has been observed for glass-ceramics of this composition with higher crystallization degree studied in chapter 6.

*Table 9.3 Relative quantifications and isotropic chemical shift ( $\delta_{\text{ISO}}$ ) of  $\text{BO}_3$  and  $\text{BO}_4$  groups for 7.5B(Ba) composition.*

Sample	$^{[3]}\text{B}_\text{S}$		$^{[3]}\text{B}_\text{A}$		$^{[4]}\text{B}$		$\text{BO}_4/\text{BO}_3$
	%	$\delta_{\text{ISO}}$ (ppm)	%	$\delta_{\text{ISO}}$ (ppm)	%	$\delta_{\text{ISO}}$ (ppm)	%
Base Glass	64	18	8	9	28	-1	0.38
Glass after laser cladding	59	18	13	10	28	-1	0.39
Glass after laser cladding and thermal cycling	38	19	36	13	27	0	0.37

#### 9.4 Residual stresses

Figure 9.8 shows the (110) peak position shift of the Crofer22APU laser welded to a glass in relation to the stress-free reference sample. The peak shift is related to residual stresses that arise from laser cladding process as well as the thermal and elastic mismatches during cooling of the glass/steel weld after laser sintering. The calculated lattice parameters of the Fe unit cell, residual strains and stresses are shown in Table 9.4. The stresses in the steel after the laser assisted welding process are tensile being maxima after laser welding, in the range 250-370 MPa. The stresses measured in the cross-section sample are higher than the stress calculated in the backside. In fact, the stress calculated in the backside is a lower bound for the stress. Equation 3.74, which was used to estimate the stress from the backside strain, assumes a state of biaxial equal stresses. However, the sample is strip shaped as observed in Figure 9.2. It has been observed in welded joints that the stress component along the weld line is higher than along its transverse direction [20]. The consequence of a decreasing transverse stress for a certain measured strain is a higher stress along the weld direction calculated using equation 3.75.

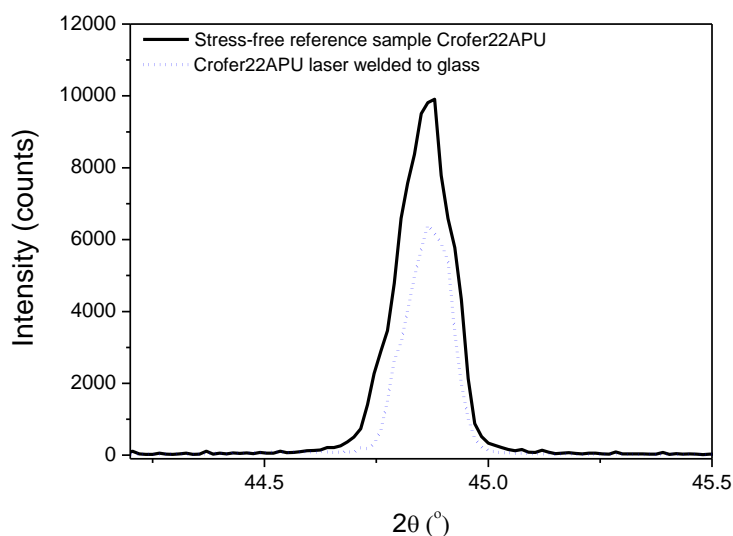


Figure 9.8 Peak shift due to residual stresses measured by XRD of Crofer22APU steel laser welded to glass when compared to a Crofer22APU stress-free reference sample. Measurement performed at the backside of welded steel.

After heat treatment at 800°C for 100 h, the residual stresses decreases from 370 MPa to 320 MPa. Thermal cycling further reduces the stress to 210 MPa. The decrease in residual stresses is due to thermal stress relief in the steel and also from a slight increase of the thermal expansion of the glass-ceramic with crystallization as reported in section 6.10. The measured residual stress levels are in the range of the yield stress at room temperature of the Crofer22APU steel, from 300 MPa to 370 MPa, depending on the amount of plastic deformation [21]. This indicates that the residual stresses are limited by the yield stress of the steel due to plastic deformation; the prolonged thermal treatments and thermal cycling of the joint are able to reduce its stress level.

Table 9.4 Lattice parameters, strains and residual stresses measured by XRD using Synchrotron radiation ( $\lambda=1.55105$  Å). Pristine Crofer22APU sample were used as a stress-free reference sample.

Sample	Lattice parameter (Å)	$\varepsilon$ ( $10^{-3}$ )	$\sigma$ (MPa)
Crofer22APU (stress free reference)	2.87459(5)	0	0
Glass laser welded on single Crofer22APU (backside)	2.87263(3)	-0.68	250
Glass laser welded on single Crofer22APU (cross-section)	2.87793(9)	1.16	370
Glass laser welded on single Crofer22APU and heat treated at 800°C/100h (cross-section)	2.8775(1)	1.01	320
Glass laser welded between two Crofer22APU and heat treated at 800°C/100h and cycled (cross-section)	2.87650(6)	0.67	210

Standard deviations:  $4 \cdot 10^{-5}$  for  $\varepsilon$  and 10 MPa for  $\sigma$ .

The measurement of residual stresses by the Vickers indentation method proposed by Zeng and Rowcliffe [22] and modified by Peitl and coworkers [23] were also performed in the glass laser welded on single Crofer22APU sample. As mentioned before, the residual stresses in the glasses laser welded and heat treated could not be determined using this technique because no reliable radial cracks were produced by Vickers indentations even with loads up to 10 N.

Figure 9.9 a and b show typical 0.5 N Vickers indentations in the glass regions far and near the glass/Crofer22APU interface in the glass laser welded on single Crofer22APU sample, respectively. The radial cracks in the glass far from the interface have the same length as those in the region considered stress free. However, close to the interface, the radial cracks perpendicular to the interface are much shorter, indicating the presence of compressive stresses parallel to the interface.

On the other hand, radial cracks running parallel to the interface are approximately of the same length as those of the stress free region, indicating a minimum stress component perpendicular to the interface. Not all indentations produced radial cracks perpendicular to the interface as observed in Figure 9.9 b. This indicates that the residual compressive stresses, apart from reducing the crack length, are also able to prevent the nucleation of radial cracks in some indentations. When this was observed, the half-crack length  $c_2$  was measured.

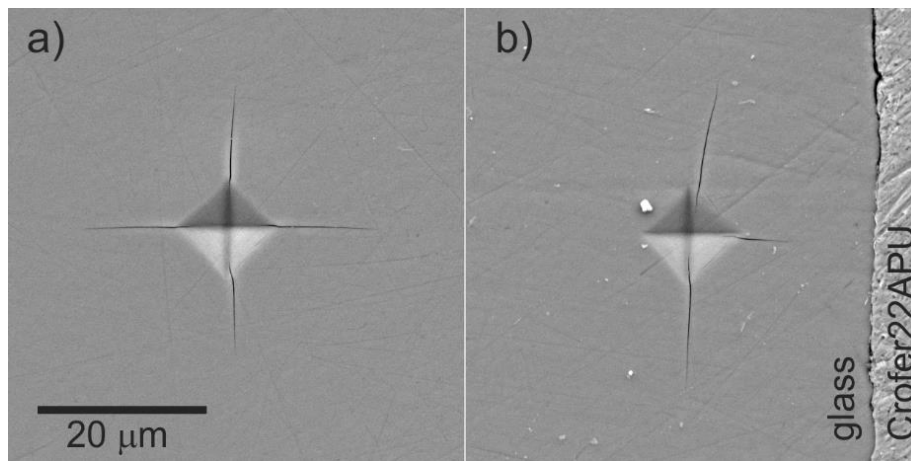


Figure 9.9 SEM of 0.5 N Vickers indentations in the glass (a) far from and (b) near the glass/Crofer22APU interface of the glass laser welded on a single Crofer22APU sample.

The crack length of the Vickers indentations in the region far from the interface  $c_0$  was  $15 \pm 1$   $\mu\text{m}$ . For the indentations near the glass/Crofer22APU interface, crack lengths  $c_2$  were  $14.7 \pm 0.9$   $\mu\text{m}$ , and  $13 \pm 0.2$   $\mu\text{m}$  for the cracks running parallel and perpendicular to the interface, respectively.

The removal rate of the glass in the  $\text{CeO}_2$  water solution polished by hand was  $0.36 \mu\text{m}/\text{min}$ . Observations of the radial cracks from the  $0.5 \text{ N}$  Vickers indentations in glass indicated the complete crack removal after 4 min of polishing. Therefore, the radial crack depth was determined as  $1.1 \pm 0.3 \mu\text{m}$ . This yields a value of  $\Phi^*$  of  $0.16 \pm 0.05$  and  $0.19 \pm 0.09$  for the cracks parallel and perpendicular to the interface, respectively. A value of  $K_{\text{IC}}$  typical for glasses and equals to  $0.7 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  was assumed [24]. The residual stresses calculated using equation 3.78 are  $-4 \pm 40 \text{ MPa}$  for the residual stress component in the direction perpendicular to the interface and  $-290 \pm 40 \text{ MPa}$  for the parallel direction.

It is worth mentioning the good adhesion between the glass/Crofer22APU interface observed in Figure 9.9 b. Several large cracks (not nucleated by indentations) running parallel to the interface were observed in the glass, indicating that glass/Crofer22APU interface is stronger than glass matrix. These large cracks serve also as a stress relief mechanism, resulting in the almost zero stress perpendicular to the interface confirmed by the Vickers indentation method.

The residual stress in the Crofer22APU ( $\sigma_s$ ) can be calculated from the stress in the glass ( $\sigma_g$ ) by the force equilibrium condition. In this case,  $\sigma_s A_s + \sigma_g A_g = 0$ , where  $A_s$  and  $A_g$  are the cross-section areas of the Crofer22APU and glass, respectively. For the other component of the stress, the residual stress of  $-290 \pm 40 \text{ MPa}$  measured in the glass by the modified indentation method yields a value  $180 \pm 30 \text{ MPa}$  for the residual stress in the Crofer22APU by using the force equilibrium condition. This stress value is within the lower range of residual measured by XRD.

The magnitude of the residual stresses in the Crofer22APU steel and in the glass sealant measured in this work are supported by results reported in the literature. Kin and co-workers [25] use finite element analysis to characterize the thermal residual stresses in a planar oxide fuel cell consisting of the anode, electrolyte, cathode, glass-ceramic sealant and a Crofer22APU interconnect at various stages of operation from  $800^\circ\text{C}$  to room temperature. They calculated tensile stresses of  $320 \text{ MPa}$  at the Crofer22APU interconnect and compressive stresses from  $-120 \text{ MPa}$  to  $-260 \text{ MPa}$  in most of the glass-ceramic sealant at room temperature. As observed in this study, the calculated tensile stress exceeded the yield stress of the Crofer22APU steel at room temperature.

## 9.5 Conclusions

Laser joining technology was employed for the sealing of glass-ceramic/interconnect joints for their use in SOFC. The selected glass, a barium magnesium silicate composition with additions of boron oxide showed suitable properties to be employed as seal such as appropriate CTE and crystallization temperatures in the range of SOFCs working temperatures. Good adhesion of the GC/Crofer22APU joints was observed after laser joining as well as good stability against thermal aging and thermal cycling of the joints (50 cycles). A small volatilization of boron oxide was observed but no changes in boron structure were detected after laser process. The surface crystallization mechanism prevails over bulk crystallization which provides a slower crystallization rate of the seal. The stresses in the steel after laser assisted welding process are tensile, in the range from 250 to 370 MPa. These stress levels are in the range of the yield stress of the steel Crofer22APU, indicating plastic deformation. Residual stresses in the glass joint without thermal treatment were compressive, with a value of  $-290 \pm 40$  MPa. Prolonged thermal treatments and thermal cycling of the joint reduce its stress level.

The laser cladding has proved to be an innovative system able to provide a lower cost-effective process due to a big reduction in SOFCs sealing times. Further research might include the gas-tightness of the joints obtained by this technique as well as the mechanical properties of interfaces GC/interconnect and GC/electrolyte.

## 9.6 References

- [1] E.D. Wachsman, C.A. Marlowe, K.T. Lee, Role of solid oxide fuel cells in a balanced energy strategy, *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 5498. doi:10.1039/c1ee02445k.
- [2] K.S. Weil, The state-of-the-art in sealing technology for solid oxide fuel cells, *Jom.* 58 (2006) 37–44. doi:10.1007/s11837-006-0052-6.
- [3] R.N. Singh, Sealing Technology for Solid Oxide Fuel Cells (SOFC), *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 4 (2007) 134–144. doi:10.1111/j.1744-7402.2007.02128.x.
- [4] D. Faidel, W. Behr, S. Groß, U. Reisgen, Glass sealing materials and laser joining process development for fuel cell stack manufacturing. Glaslot- und Laserfügeprozessentwicklung für die Brennstoffzellenfertigung, *Materwiss. Werksttech.* 41 (2010) 914–924. doi:10.1002/mawe.201000685.



- [5] F. Börner, M. Schreier, B. Feng, Development of laser-based joining technology for the fabrication of ceramic thermoelectric modules, *J. Mater. Res.* (2014) 1771–1780. doi:10.1557/jmr.2014.216.
- [6] F. Ribeiro, J. MaçAira, R. Cruz, J. Gabriel, L. Andrade, A. Mendes, Laser assisted glass frit sealing of dye-sensitized solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 96 (2012) 43–49. doi:10.1016/j.solmat.2011.09.009.
- [7] H. Kind, E. Gehlen, M. Aden, a. Olowinsky, a. Gillner, Laser Glass Frit Sealing for Encapsulation of Vacuum Insulation Glasses, *Phys. Procedia.* 56 (2014) 673–680. doi:10.1016/j.phpro.2014.08.075.
- [8] F.D. Börner, W. Lippmann, A. Hurtado, B. Schön, Glasses for laser joining of zirconia ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 34 (2014) 765–772. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2013.09.019.
- [9] D. Faidel, W. Behr, U. Reisgen, Laser-based glass sealant repair application for untight solid oxide fuel cell stacks, *J. Univ. Chem. Technol. Metall.* 47 (2012) 421–428.
- [10] C.S. Ray, D.E. Day, Identifying internal and surface crystallization by differential thermal analysis for the glass-to-crystal transformations, *Thermochim. Acta.* 280–281 (1996) 163–174. doi:10.1016/0040-6031(95)02640-1.
- [11] M.J. Pascual, C. Lara, A. Durán, Non-isothermal crystallisation kinetics of devitrifying RO–BaO–SiO<sub>2</sub> (R=Mg, Zn) glasses.pdf, *Phys. Chem. Glas. - Eur. J. Glas. Sci. Technol. Part B.* 47 (2006) 572–581.
- [12] T. Zhang, R.K. Brow, S.T. Reis, C.S. Ray, Isothermal Crystallization of a Solid Oxide Fuel Cell Sealing Glass by Differential Thermal Analysis, *J. Am. Ceram. Soc.* 91 (2008) 3235–3239. doi:10.1111/j.1551-2916.2008.02661.x.
- [13] C.S. Ray, W. Huang, D.E. Day, Crystallization kinetics of a lithia-silica glass - Effect of sample characteristics and thermal analysis measurement techniques, 66 (1991) 60–66.
- [14] R.L. Thakur, S. Thiagarajan, Studies in catalyzed crystallisation of glasses: a DTA method, *Glas. Ceram. Bull.* 13 (1966) 33–40.
- [15] T. Zhang, R.K. Brow, S.T. Reis, C.S. Ray, Isothermal crystallization of a solid oxide fuel cell sealing glass by differential thermal analysis, *J. Am. Ceram. Soc.* 91 (2008) 3235–3239. doi:10.1111/j.1551-2916.2008.02661.x.

- [16] S. Sen, Z. Xu, J.F. Stebbins, Temperature dependent structural changes in borate, borosilicate and boroaluminate liquids: high-resolution  $^{11}\text{B}$ ,  $^{29}\text{Si}$  and  $^{27}\text{Al}$  NMR studies, *J. Non. Cryst. Solids*. 226 (1998) 29–40. doi:10.1016/S0022-3093(97)00491-2.
- [17] D. Massiot, F. Fayon, M. Capron, I. King, S. Le Calvé, B. Alonso, et al., Modelling one- and two-dimensional solid-state NMR spectra, *Magn. Reson. Chem.* 40 (2002) 70–76. doi:10.1002/mrc.984.
- [18] J.Z. and P.J. BRAY, Change in Boron coordination in alkali borate glasses, and mixed alkali effects, as elucidated by NMR, *J. Non. Cryst. Solids*. 111 (1989) 67–76.
- [19] A.A. Reddy, D.U. Tulyaganov, A. Goel, M. Sardo, P. V. Wiper, M.J. Pascual, et al., Melilite glass–ceramic sealants for solid oxide fuel cells: effects of  $\text{ZrO}_2$  additions assessed by microscopy, diffraction and solid-state NMR, *J. Mater. Chem. A*. 1 (2013) 6471. doi:10.1039/c3ta10789b.
- [20] K. Masubuchi, Analysis of Welded Structures Residual Stresses, Distortion, and their Consequences, 1st ed, PERGAMON PRESS, Oxford, England, 1980.
- [21] ThyssenKrupp VDM GmbH, Crofer22APU Material Data Sheet No. 4046, (2010).
- [22] K. Zeng, D.J. Rowcliffe, Vickers indentations in glass-I. Residual stress fields and iso-stress contour maps, *Acta Metall. Mater.* 43 (1995) 1935–1943. doi:10.1016/0956-7151(94)00392-U.
- [23] O. Peitl, F.C. Serbena, V.R. Mastelaro, E.D. Zanotto, Internal residual stress measurements in a bioactive glass-ceramic using vickers indentation, *J. Am. Ceram. Soc.* 93 (2010) 2359–2368. doi:10.1111/j.1551-2916.2010.03717.x.
- [24] P. Vullo, M.J. Davis, Comparative study of micro-indentation and Chevron notch fracture toughness measurements of silicate and phosphate glasses, *J. Non. Cryst. Solids*. 349 (2004) 180–184. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2004.08.181.
- [25] C.K. Lin, T.T. Chen, Y.P. Chyou, L.K. Chiang, Thermal stress analysis of a planar SOFC stack, *J. Power Sources*. 164 (2007) 238–251. doi:10.1016/j.jpowsour.2006.10.089.

## **CHAPTER 10**

---

# **Scaling and seal performance in a SOFC stack**



## ***10 Scaling and seal performance in a SOFC stack***

### ***10.1 Introduction***

After the whole characterization carried out previously, the seal composition with the best behavior in terms of gas-tight, mechanical reliability, electrical properties and proper sealing program has been selected for the scaling and test in a SOFC stack.

The glass composition selected was 10B(Sr) due to several reasons, among others: the higher reliability of the mechanical properties of this material, with higher values in hardness, Young's modulus, bending strength at room and high temperature and suitable creep resistance. This seal also present better electrical resistance behavior at high temperature when it is in a sealed form (sandwich Crofer22APU/glass-ceramic/Crofer22APU) which represents the future configuration in the stack. As a result of the higher amount of residual glassy phase in strontium composition, the self-healing capability of this seal is greater than 7.5B(Ba) glass.

Another interesting aspect of this composition is that the temperature of the sealing program (850°C) is not as high as compared with the sealing temperature for 7.5B(Ba) glass (1000°C). This temperature is enough to obtain a good bond between glass/interconnect and glass/electrolyte but not too high that could provoke the degradation of the stack materials. The slower crystallization rate of 10B(Sr) allows to obtain a good bond before the glass starts to crystallize and increases its viscosity without applying such high temperature as required for the sealing of 7.5B(Ba) glass since this composition has been identified as a fast crystallizing glass.

In spite of the CTE of 10B(Sr) composition is not as high as the CTE of 7.5B(Ba) composition, the experiments carried out throughout this thesis have pointed out that it is even more relevant to obtain a good adhesion and a strong interface between the glass-ceramic and the materials to be joined rather than having a perfect match of the thermal expansion coefficients. In fact, sometimes a lower CTE of seal compared with CTE of interconnect can introduce compressive stresses that favor the mechanical resistance of joint.

The gas-tightness is a key property for these materials. As It has been observed in chapter 8 the gas-tightness of the 7.5B(Ba) glass-ceramic decreases after thermal cycling test and thermal treatment in reduced atmosphere, which did not occur for 10B(Sr) composition that presents a suitable gas-tightness in all the tests that have performed and presented along chapter 8. The steel-10B(Sr) glass-ceramics interfaces have revealed greater stability than

steel-7.5B(Ba) interfaces after thermal treatments in oxidizing and reducing atmospheres and thermal cycling. The formation of Cr and Mn spinel in the interface between glass-ceramic and steel for 10B(Sr) composition confer stability against Cr evaporation and formation of corrosion products. Additionally, the joined bars of strontium composition have shown excellent flexural strength at high temperature. Taking into account all of these reasons, the 10B(Sr) glass composition stands out as the most suitable candidate for their use in a real stack.

The work developed in this chapter has been carried out at the Forschungszentrum Jülich during several research stays, in collaboration with IEK-1, IEK-2 and ZEA-1.

## ***10.2 Stack design and assembly***

The stack employed for the test was a planar SOFC with anode supported cells, the design was an F10 composed by 4 cells. The F10 design had a total size of 10 x 10 cm<sup>2</sup> and an effective electrode area of 80 cm<sup>2</sup>. The cathode was formed by a single layer lanthanum strontium cobalt ferrite (LSCF-La<sub>0.58</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3-δ</sub>) type III-b (S). The half-cell with a total thickness of 600 μm was composed by an anode cermet of Ni/8YSZ (8 mol % yttria-stabilized zirconia) and an electrolyte of 8YSZ. A manganese oxide (MnO<sub>x</sub>, deposited by wet powder spraying-WPS) diffusion barrier was applied between the YSZ electrolyte and the LSCF cathode layer as a protecting layer. A nickel mesh and a Cu-containing perovskite layer (LaMn<sub>0.45</sub>Co<sub>0.35</sub>Cu<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub>-LCC 10) were employed as a contacting layer for anode and cathode, respectively [1]. Crofer22H was employed as interconnect material.

The glass powders were applied with the help of a robot dispenser employing paste technology. The screen printing tapes were discarded for this process due to the high porosity found in chapter 8 that could originate problems in the gas-tightness of the stack. The glass pastes were the same that have been employed for the study of the gas-tightness of sandwich samples steel/glass-ceramic/steel. Figure 10.1 shows the parts forming the first cell, the repetition of these units forms the stack composed by 4 cells. In the figure it can be also observed the position of glass pastes in the stack, in this way it can be seen how the glass-ceramic seal will isolate the anodic from the cathodic part and the cells between them.

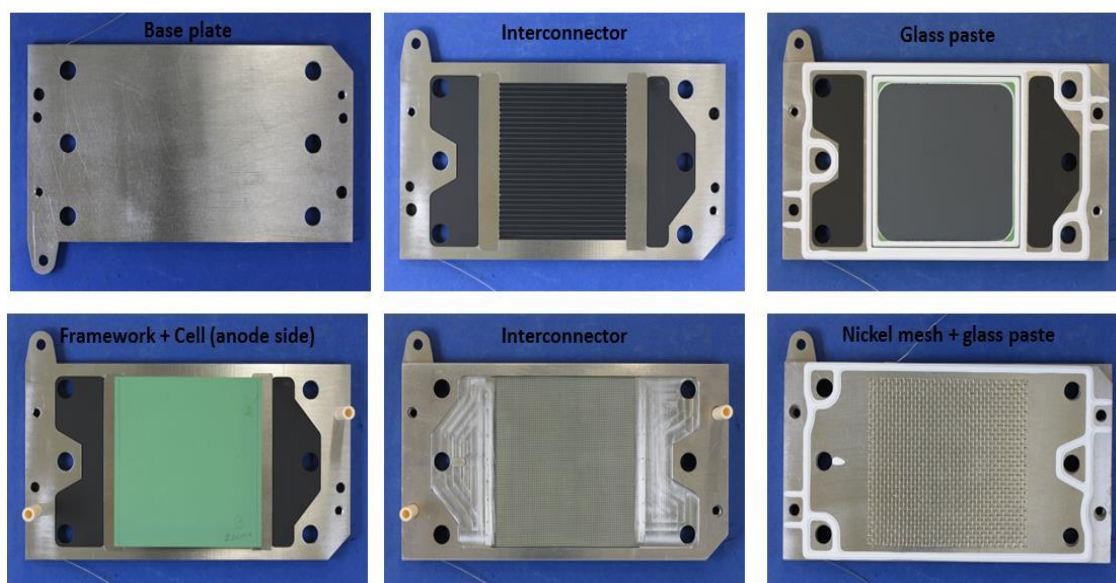


Figure 10.1 Composition of one cell and position of glass pastes in F10 design.

After the application of the glass pastes, the parts were stacked according to the order described in Figure 10.2 A. Afterwards, the sealing process takes place applying 1 kN as a clamping weight. The sealing program was the same as used before for 10B(Sr) composition: 850°C during 10h with an intermediate step at 350°C during 30 min to burn the organics present in the glass pastes. Figure 10.2 B shows the stack after sealing process before start working.

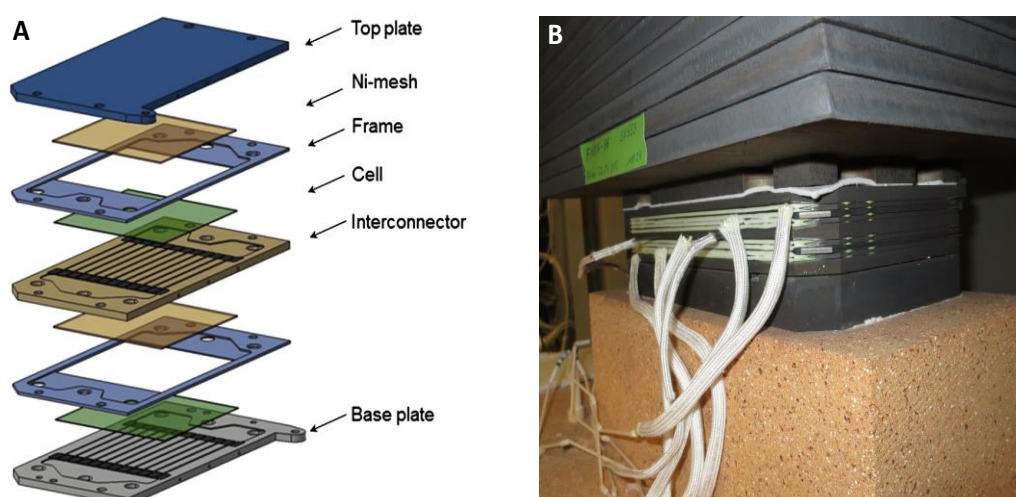


Figure 10.2 A) Parts and order of a F10 stack [2] and B) Stack after sealing with the clamping weight.

The gas-tight of the stack was measured after sealing and the results obtained are shown in Table 10.1. The maximum relative leakage allowed between the fuel and air side cannot be

greater than 2 % [3]. The values of leakage are under these limits so the requirements in terms of gas-tightness are fulfilled.

Table 10.1 Gas-tightness results of the stack after sealing ( $\Delta p = 100$  mbar).

Zone	Relative Leakage (%)	Relative Leakage limits (%)
Total leakage	0.042	2
Fuel side	0.04	1
Air-side	0.002	1

### 10.3 Stack behavior

Before the stack starts to work at a constant current, the four cells were characterized through current-voltage curves measured at different temperatures and with different atmospheres and fuel utilization ( $u_F$ ). The curves were measured at 800°C with dry  $H_2$ , the rest of the measurements were performed with 20% humidified  $H_2$  at 800, 750 and 700°C. Figure 10.3 shows the results of four I-V curves, where it can be observed that the stack illustrates the normal performance typical of these types of cells.

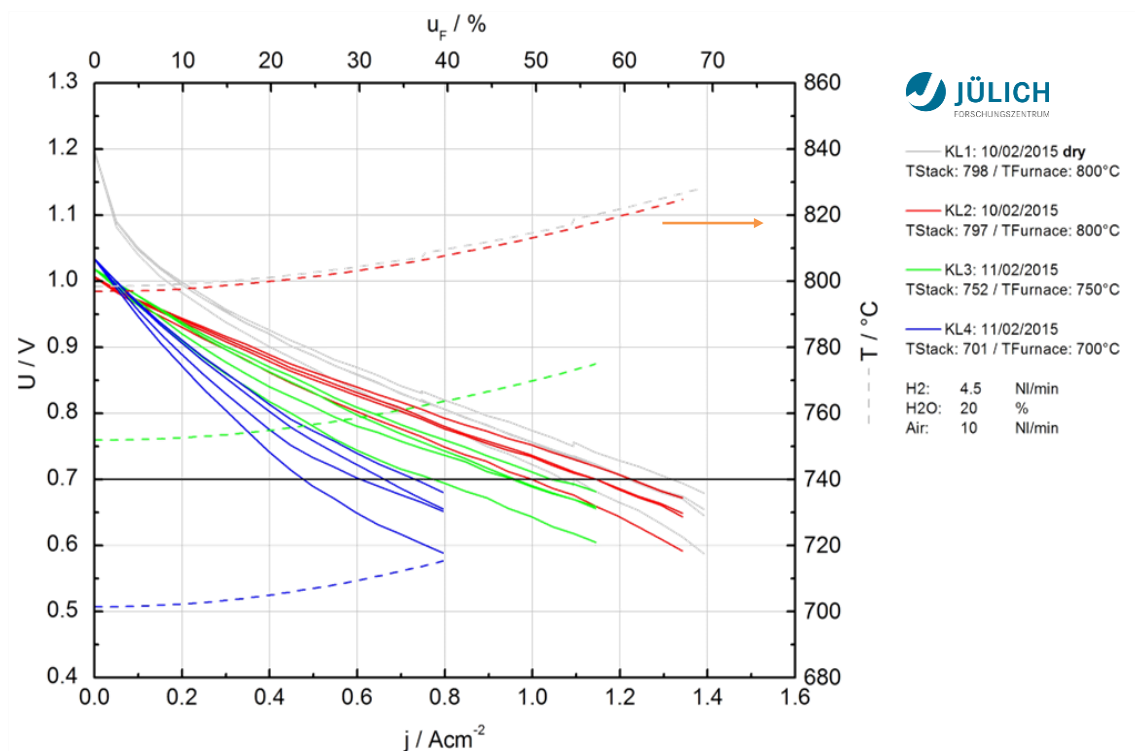


Figure 10.3 Current-voltage characteristics curves for every cell measured at various temperatures.



In spite of layer 4 display lower performance if compared with the rest of layers in all cases tested, the rest of cells show good performance with  $0.8 \text{ A/cm}^2$ , 700-650 mV at  $700^\circ\text{C}$ .

For the preliminary test of the glass sealant a mid-term operation of 1500 h was selected, after that, 3 thermal cycles were performed to obtain a first approximation to this behavior. The electrochemical performance of the stack is summarized in Figure 10.4. As it can be observed, during the first 1500 h the stack was operating at a constant current mode of  $0.5 \text{ A/cm}^2$  at  $700^\circ\text{C}$  employing a fuel utilization of 40 % with humidified  $\text{H}_2$  (20% water) and oxygen utilization of 40 %. The stack shows the usual performance, although cell number 4 provides  $\sim 50 \text{ mV}$  less than the rest of the cell. The open circuit voltage of the stack is 1202 mV with dry gas and this value decreases when the stack operates with humidified  $\text{H}_2$  and under load to 766 mV. Both values indicate the good gas-tightness of the stack. After operation degradation in cells voltage is observed, the voltage degradation rate is 6% per 1000 h. This value is a bit high but in range of degradation for stack with  $\text{MnO}_x$  as a protective coating [4,5].

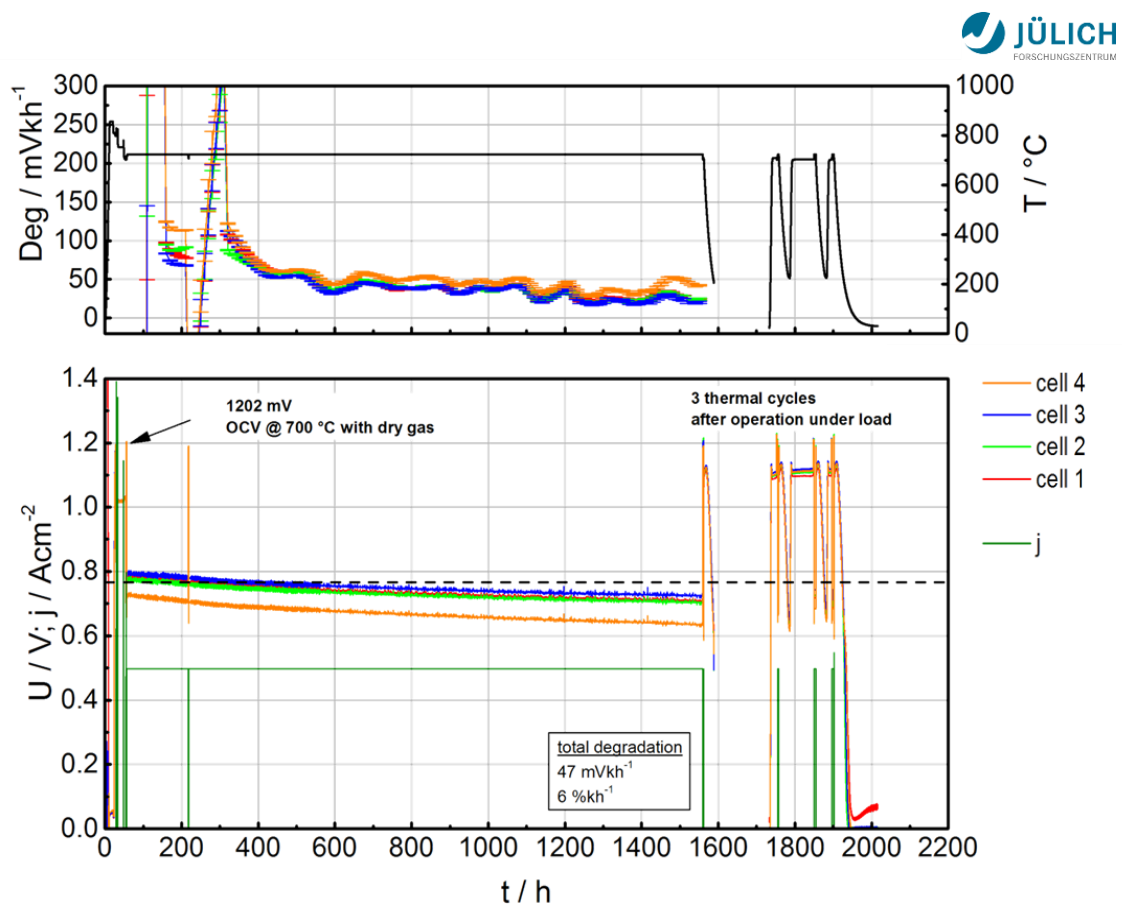


Figure 10.4 Evolution of cells voltages as a function of operating time.

Every cell provides  $\sim 700$  mV at a constant current operation of  $0.5 \text{ A/cm}^2$ , taking into account that every cell has an active area of  $\sim 80 \text{ cm}^2$ , the stack power is  $\sim 110 \text{ W}$ .

A detail of the electrochemical performance during the 3 thermal cycles is shown in Figure 10.5. A heating rate of  $2^\circ\text{C/min}$  was employed for the thermal cycling as well as for the cooling rate up to  $200^\circ\text{C}$ , when the temperature reach  $700^\circ\text{C}$  the circuit voltage is open and after electronic load ( $0.5 \text{ A/cm}^2$ ) of the stack cells provide similar voltage than during normal operation ( $\sim 700$  mV). As it can be observed in Figure 10.5, no degradation in the cell voltage or stack performance was observed during 3 cycles which indicates good performance of the seal during this treatment.

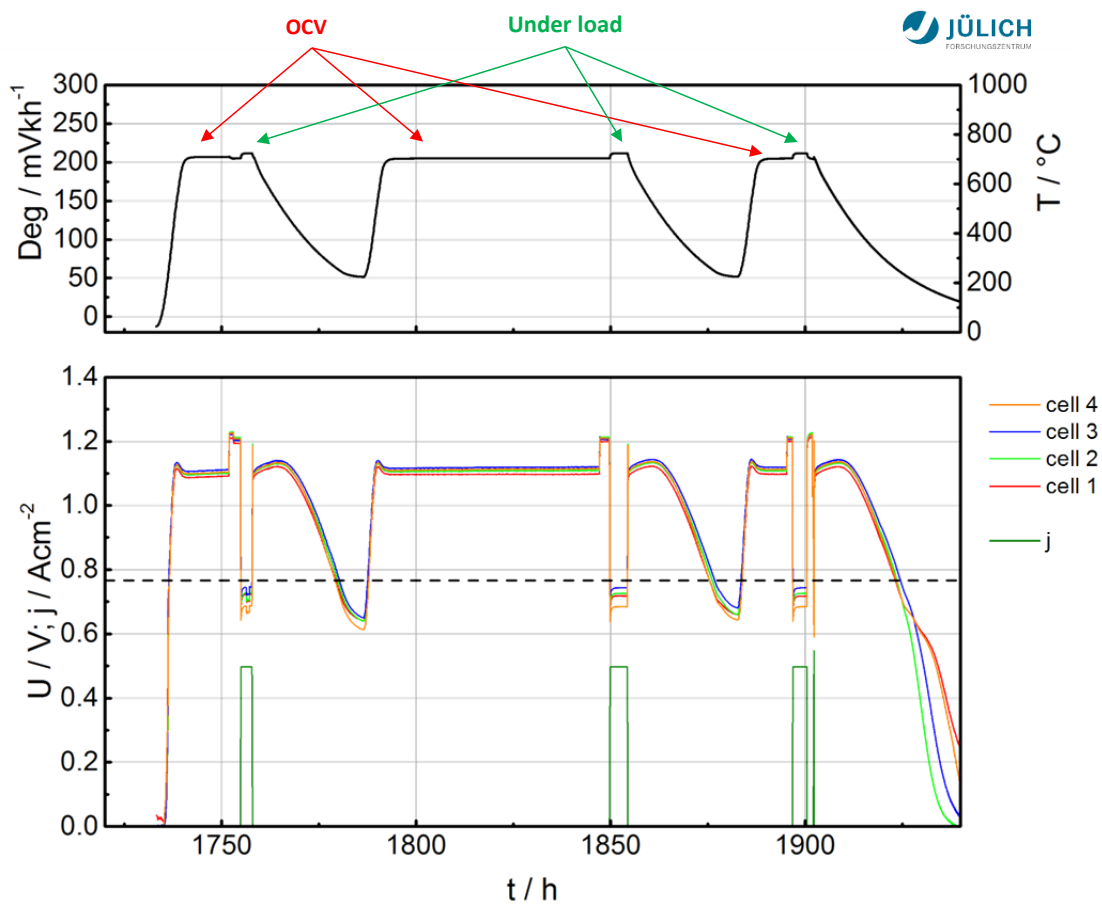


Figure 10.5 Detail of the electrochemical behavior of stack during thermal cycling.

The leakage was measured once again after operation (Table 10.2) at room temperature and the results were the same as before operation, so no degradation in the gas-tightness of the stack was found.

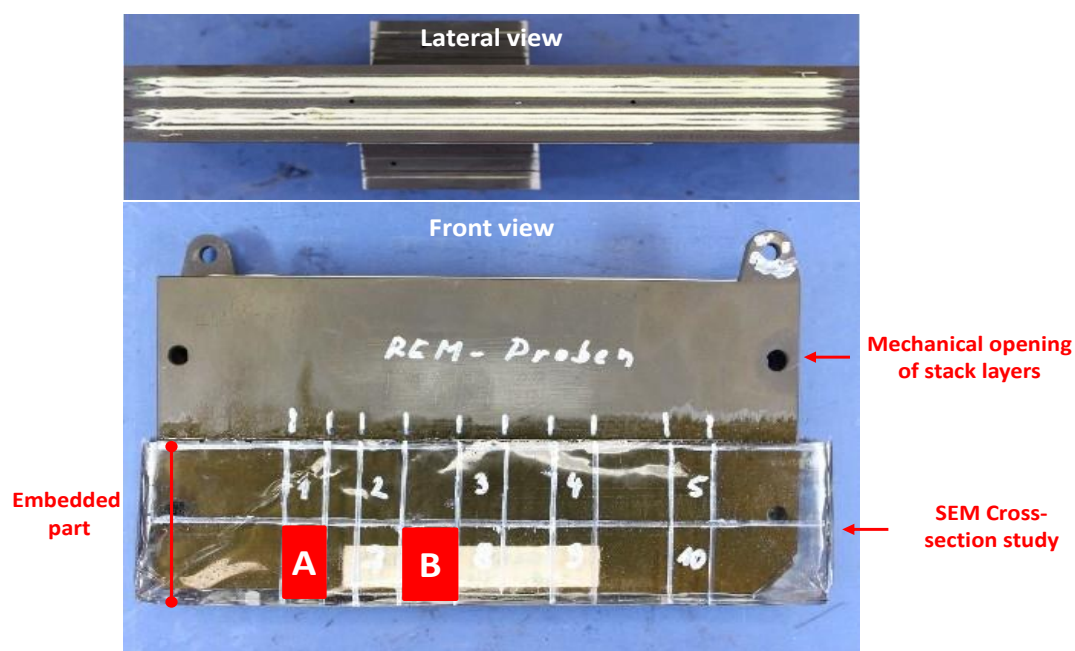
*Table 10.2 Gas-tightness results of the stack after operation (1500 h and 3 thermal cycles) ( $\Delta p = 100$  mbar).*

Zone	Relative Leakage (%)	Relative Leakage limits (%)
Total leakage	0.042	2
Fuel side	0.04	1
Air-side	0.002	1

No evidence of bad performance of the glass-ceramic seal 10B(Sr) was found from the electrochemical behavior of the stack since in all the tests the stack displays the usual performance.

#### 10.4 Post-mortem analysis

The stack was half-embedded and water-jet cut. The non-embedded part of the stack was mechanically opened for a macro investigation of the layers. The embedded part was subsequently diamond-cut for a detailed cross-sectional study by SEM. Figure 10.6 shows the lateral and front views of the stack, after the operation and the post-mortem procedures, for its investigation [6]. The position of cross-sections A and B are indicated in Figure 10.6 which was deeply examined by SEM and EDX.



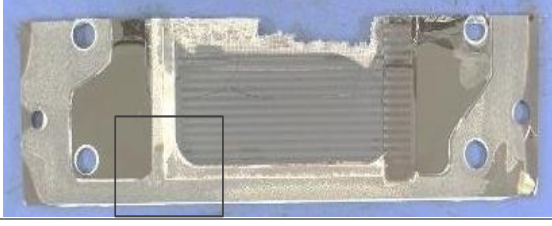


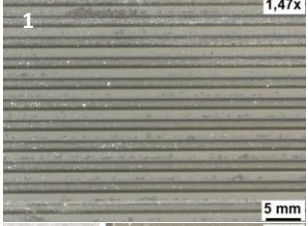

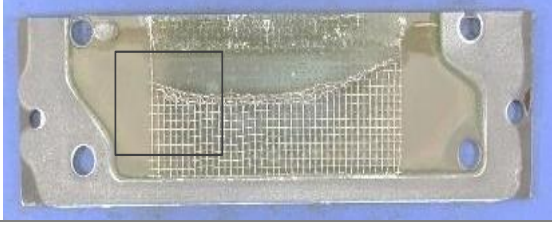
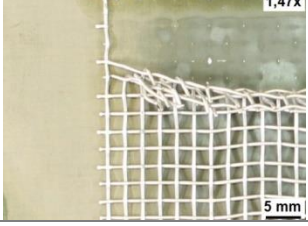


*Figure 10.6 Lateral and front view of the stack after operation and procedure for post-mortem investigation.*

Macroscopic study

The thickness of the sealant between the frames and interconnects was around 150  $\mu\text{m}$ . A summary of a macro-observation of layers in different parts of the stack is presented in Table 10.3.

Table 10.3 Summary of the macro-investigation of stack layers.

Position	General Image	Detail
Top plate (bottom side)		
Cathode side		
Interconnector- cathode side		 
Interconnector- anode side		

In the top plate at the bottom side cracks appear within the seal due to the applied force during the process of opening the stack layers. Additionally, a green color is present at the triple-phase boundary of steel/seal/fuel, especially at the inlet and the throat of the manifold at the outlet of gas.

At the cathode side, the cell broke during dismantling. The images indicate good cathode contacting and very good cell sealing. The adhesion of protective layers is good in the manifold. The interaction between the seal and LCC10 reveals a reaction zone at the cell with reddish color as shown in the detailed image. Moreover, a good filling of the gap in the anode side is also found.

Low sintering of cathode and contact layer was observed at the interconnector-cathode side (first picture). This side also presents an undesired excess of glass-ceramic sealant which reacts with the contact layer in the manifold exhibiting a light blue coloration (second picture).

Finally, a green coloration at three phase boundary steel/seal/fuel was found in interconnector- anode side.

In general, good adhesion of the sealant of the glass-ceramic was observed; the seal broke through the glass-ceramic layer when force was applied for the opening of the stack, which did not indicate interfacial fail through the glass-ceramic/interconnect interface. An interaction of the sealant with the protective and contacting layers was found at the cathode side.

### Microstructural investigation

The position of sample A and B (Figure 10.6) corresponds with air inlet/gas outlet side and the middle of the cell, respectively.

Figure 10.7 A shows the overview of a cross-section of the joint between two interconnect plates in the anode side (middle of joint), which corresponds with the gas outlet. The detail of the interfaces of the seal with Crofer22APU (Figure 10.7) exhibits an excellent bond between materials with the presence of crystallization at the interface. The observation of the interfaces shows excellent bonding and indicates good stability of the seal after short-term stack performance (1500 h) and three thermal cycles. The glass-ceramics microstructure shows closed porosity similar to the joints of this composition obtained in chapter 8. The EDX point analysis reveals the presence of four well distinguished phases; points 1 and 2 correspond to the  $\text{SrSiO}_3$  phase, detected by a Si/Sr ratio close to  $\sim 1$ . This phase presents needle-like crystals with high contrast. The main crystalline phase corresponds with spectrum 3 and 4 identified by the high Mg content, the stoichiometry of the elements suggest again the formation of  $\text{SrMgSi}_2\text{O}_6$  instead  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ . The  $\text{SrMgSi}_2\text{O}_6$  phase presents higher crystal size and low contrast than  $\text{SrSiO}_3$  phase. The presence of a silicon oxide-rich phase observed in the glass-ceramics of this composition by EDX and XRD was also confirmed in the point analysis 7 and 8. Finally, the points 5 and 6 indicate the presence of a residual glassy phase which appeared to

be in higher amount than in the joint obtained in chapter 8 due to the lower temperature of the stack which operates at 700°C.

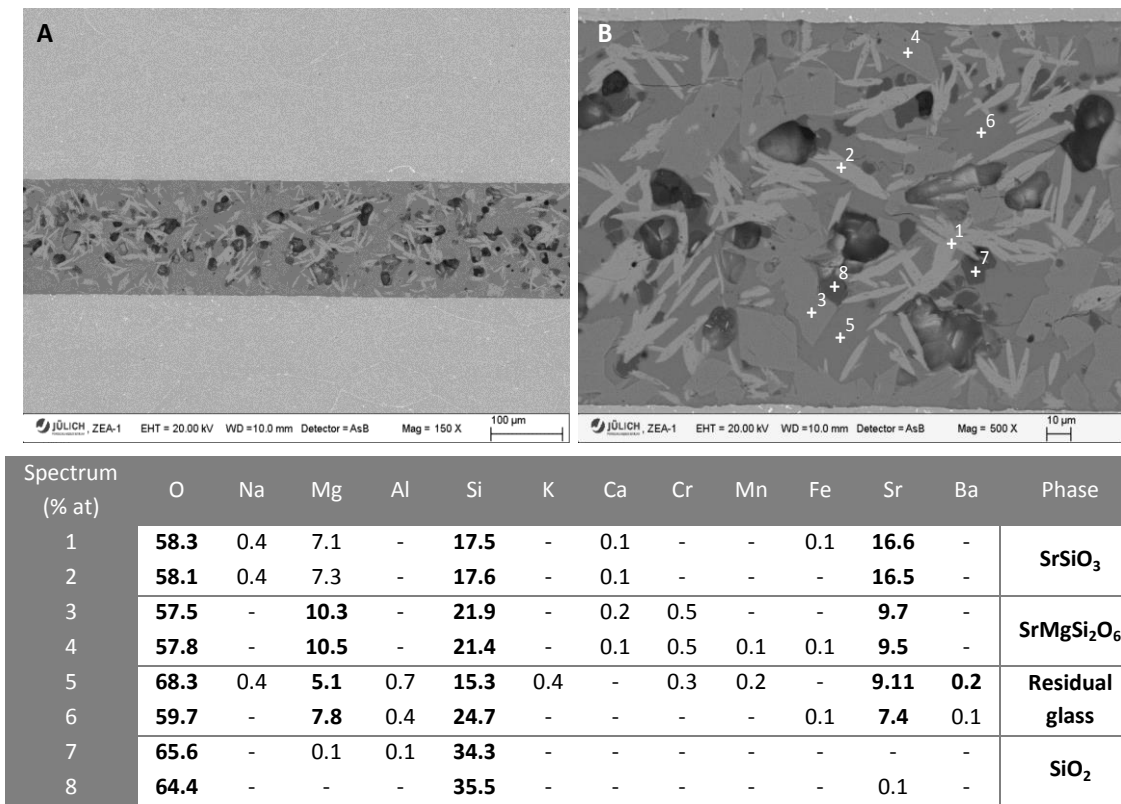


Figure 10.7 Cross-section of a joint Crofer22H-10B(Sr)-Crofer22H in the anode side (gas outlet).

A) Overview of joint Interconnect-seal-interconnect (in the middle of the joint), B) Detail of previous interface and EDX point analysis which results are shown in the table.

At the cathode side (Figure 10.8 A and B), some cracks can be observed which are attributable to the metallographic preparation of the samples. This area corresponds with the air inlet in which the seal exhibits also a good bond with interconnect. At the cathode side, the presence of a protective layer (MnO<sub>x</sub>) and a contacting layer (LCC 10) lead to a reaction with the sealant excess forming an infiltrated coating, observable in Figure 10.8 B. This hypothesis was studied by linear EDX analysis and mappings; the results of the linear analysis are shown in Figure 10.8 C and the mapping analysis in Figure 10.8 D.



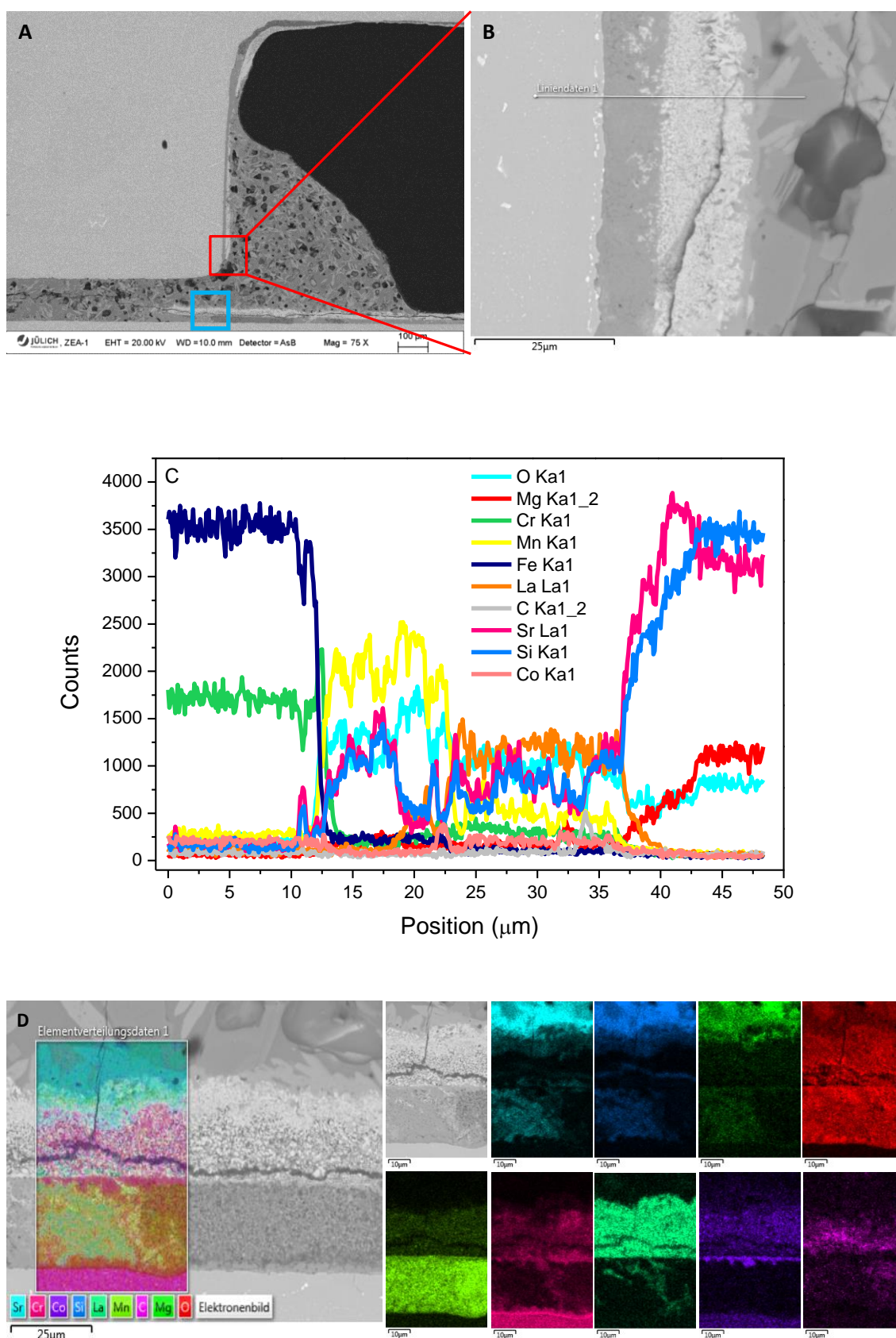


Figure 10.8 Cross-section of a joint Crofer22H-10B(Sr)-Crofer22H in the cathode side (air inlet). A) Joint cathode side (overview), B) Interaction of the seal with protective and contacting layer, C) linear EDX analysis of the previous image and D) elemental mapping of magnification in the blue box from image A.

The linear EDX illustrates the presence of two layers after Crofer22H. The first layer exhibits a higher content of Mn and O and for this reason it has been identified as the former  $\text{MnO}_x$  cathode protective coating infiltrated by glass-ceramic components such as Si and Sr, as indicated by chemical analysis. The second layer displays the existence of La, Mn, O and Co revealing the presence of the former perovskite LCC 10 cathode contacting layer. This second layer is also infiltrated by seal elements such as Si and Sr. After these two layers, only the elements from the glass-ceramic seal can be detected. The elemental mapping images show similar layers that have been found by linear EDX in a different area of cathode side. Both layers show presence of Si and Sr from the glass-ceramic seal. It can be confirmed then that there is a clear interaction among the excess of sealant and the protective and the contacting coatings. This behavior was also observed from the macro-opening of stack.

Figure 10.9 shows a cross-section of a joint Crofer22H-10B(Sr)-Half-cell in the middle of the cell.

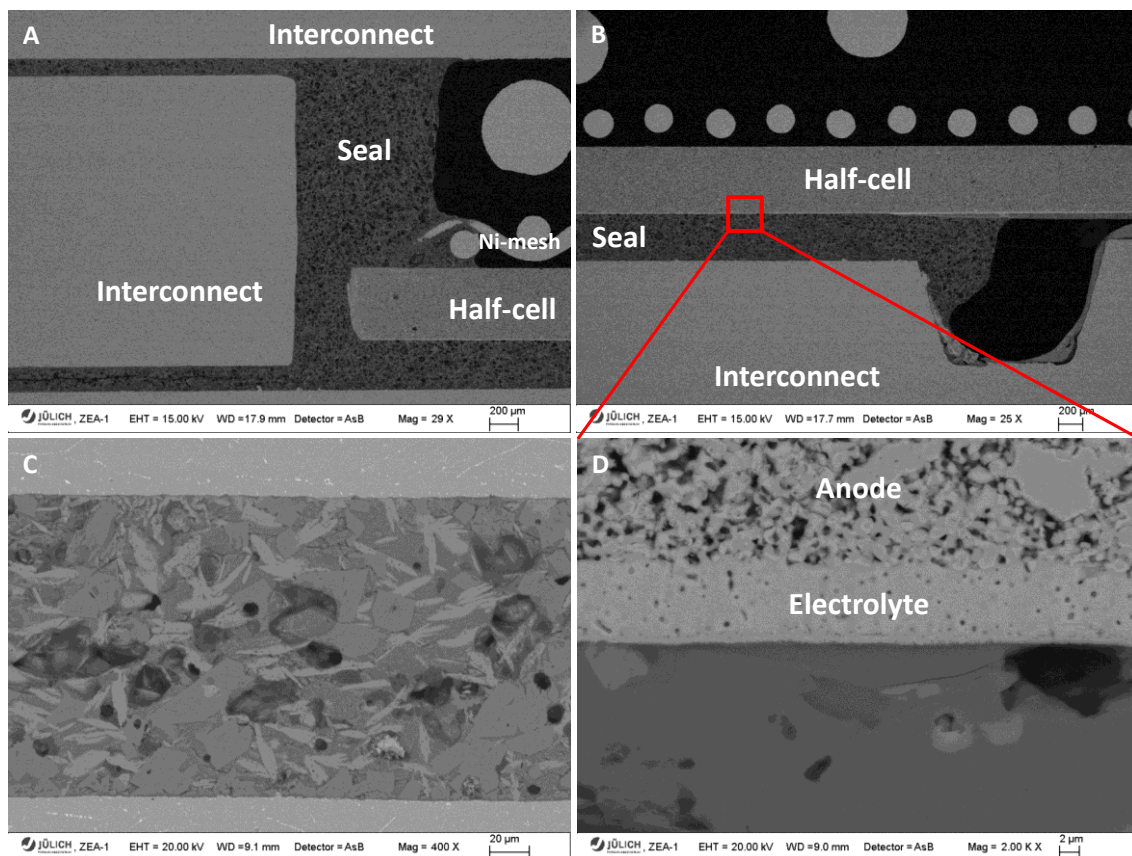


Figure 10.9 Cross-section of a joint Crofer22H-10B(Sr)-half-cell in the middle of the cell. A), B) Overview of single repeat unit of stack, C) Detail of the joint Interconnect-10B(Sr)-Interconnect at the cathode side and C) interface glass-ceramic/electrolyte.



An overview of the sealing area showing the anode side (upper), cathode side (bottom) and interfaces of glass-ceramics with interconnect steel and half-cell is presented in Figure 10.9 A, where the excess of seal can be observed even in contact with the Ni-mesh. Figure 10.9 C is a magnification of the cathode joint steel-sealant-steel, although the glass-ceramic microstructure is not as well defined as in Figure 10.7 B, the interfaces with steel show a similar stability to that of the joint at the anode side. An overview of the joint between the seal and half-cell is exhibited in Figure 10.9 B; the magnification of this interface (Figure 10.9 D) shows an excellent bond between the glass-ceramic and the electrolyte of the half-cell with lower crystallization at the interface compared with Crofer22H-seal interfaces.

The EDX point analysis at the cathode side is shown in Figure 10.10. Despite the texture of glass-ceramic in this area looks rougher than in anode area, the results of EDX reveal the presence of the same phases observed previously at the anode side (Figure 10.7).

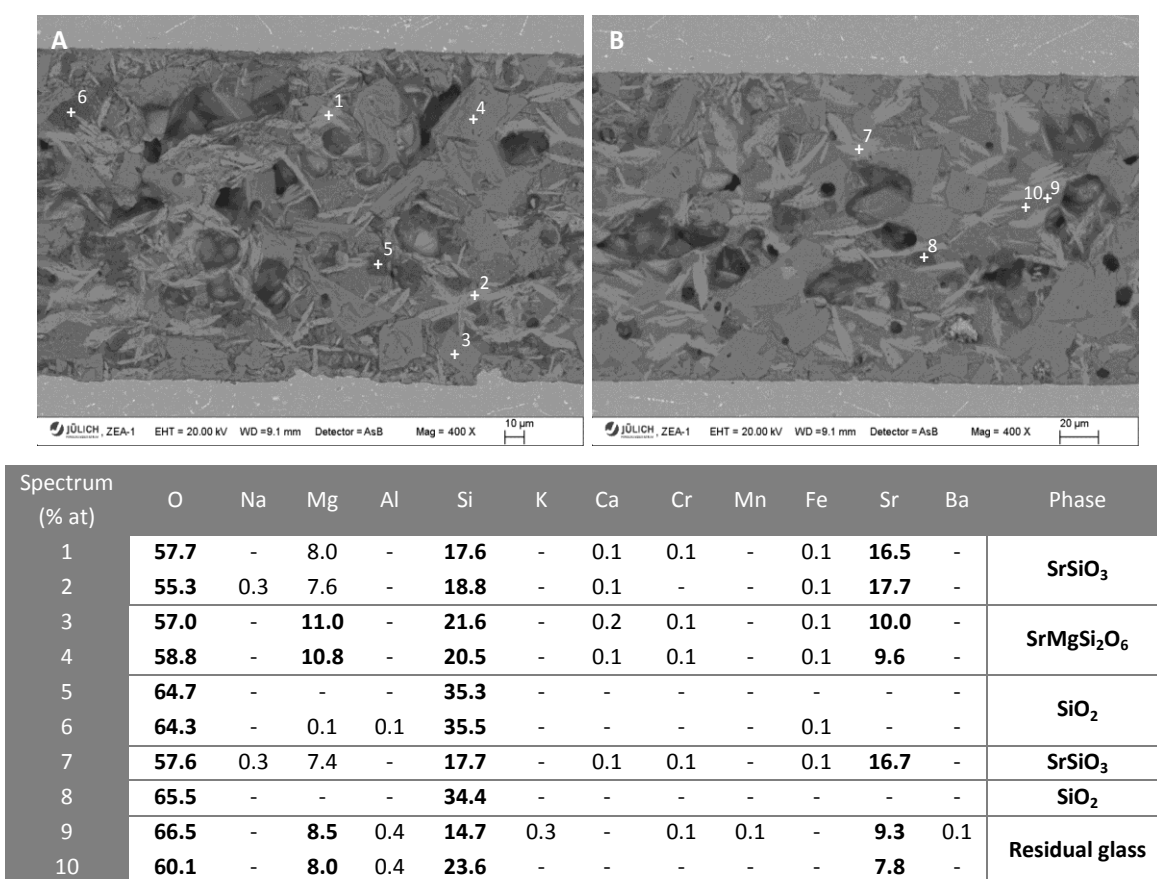


Figure 10.10 Cross-section of a joint Crofer22H-10B(Sr)-Crofer22H in the cathode side. A) Close to the outer side of stack, B) Middle of the joint and table, EDX analysis of points in figures A and B.

Spectrum 1, 2 and 7 correspond with a  $\text{SrSiO}_3$  phase, which has elongated crystals with higher contrast. The main crystalline phase,  $\text{SrMgSi}_2\text{O}_6$ , with higher crystal size and lower contrast appear at spectrums 3 and 4. The high silica content phase corresponds to darker areas and spectrum 5, 6 and 8. Finally the evidence of a residual glassy phase was demonstrated in spectrum 9 and 10.

A detailed analysis of interfaces between seal/electrolyte and seal/interconnect at cathode area is shown in Figure 10.11. In spite of the fact that linear EDX of glass-ceramic/electrolyte (Figure 10.11 B) reveals some diffusion of Zr and Y from the electrolyte to the glass-ceramic and from elements of the seal to the electrolyte, no evidence of zirconates ( $\text{SrZrO}_3$ ) formation was detected or other degradation products. The reaction interface shows excellent adhesion with absence of defects, gaps or cracks (Figure 10.11 A). The chemical analysis of glass-ceramic/Crofer22H interface shows the presence of a layer of  $\sim 2 \mu\text{m}$  rich in Mn, Cr and O, which indicates the formation of a Cr, Mn spinel [7,8] as in joints obtained in chapter 8 for the 10B(Sr) composition. As it has been discussed previously in chapter 8, the presence of this layer provides stability to the interface, minimizing the Cr evaporation and steel corrosion.

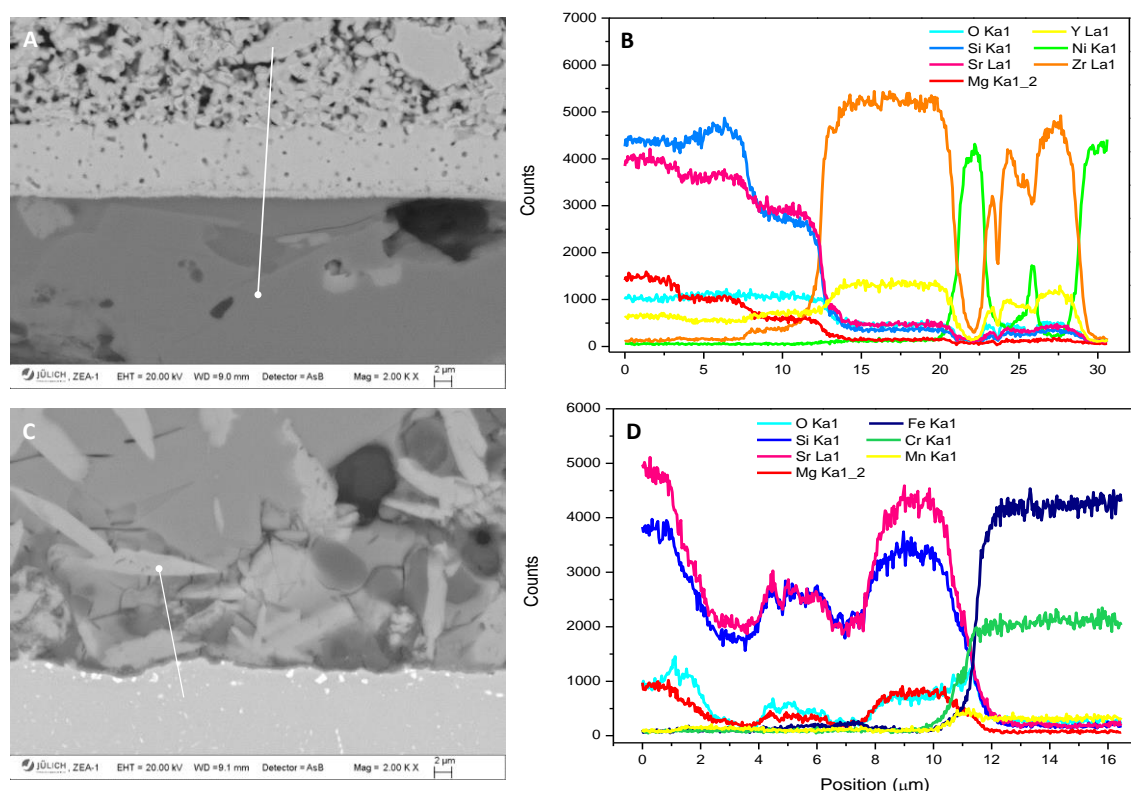


Figure 10.11 A) Magnification and B) Linear EDX of interface glass-ceramic/electrolyte at cathode side. C) Magnification and D) Linear EDX of interface glass-ceramic/Crofer22H at cathode side.

### 10.5 Conclusions

The glass-ceramic 10B(Sr) presents the usual electrochemical performance of the F10 stack during 1500 h operating at 700°C. Despite the stack shows a high OCV degradation ratio, it is in the range of degradation for stacks with MnO<sub>x</sub> protecting coatings. No degradation of OCV was found during three thermal cycles. The sealant exhibits excellent gas-tightness properties after sealing, after operation and after three thermal cycles. No variation of the initial gas-tightness was found.

Post-mortem investigation shows very good bond of the joints both in anode and cathode sides, with a high stability of Crofer22H/glass-ceramic interfaces. The glass-ceramic microstructure exhibits the presence of residual glassy phase. Glass-ceramic/electrolyte interface shows excellent adhesion and some diffusion of elements from electrolyte to glass-ceramic and vice versa. A Cr, Mn spinel was detected at the glass-ceramic/Crofer22H interface which provides stability. Although there is a clear reaction between cathode contacting layer (MnO<sub>x</sub>) and protective layer (LCC 10), it has minor relevance since in general the seal is not in contact with these coatings, only with steel and electrolyte, and this interaction was caused by an undesired sealant excess from glass application process, which can be solved with a more accurate glass-paste deposition and assembly process.

### 10.6 References

- [1] N.H. Menzler, D. Sebold, Q. Fang, Chromium-Related Degradation of Thin-Film Electrolyte Solid Oxide Fuel Cell Stacks, *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) F1275–F1281. doi:10.1149/2.0101512jes.
- [2] Q. Fang, L. Blum, R. Peters, M. Peksen, P. Batfalsky, D. Stolten, SOFC stack performance under high fuel utilization, *Int. J. Hydrogen Energy*. 40 (2015) 1128–1136. doi:10.1016/j.ijhydene.2014.11.094.
- [3] L. Blum, L.G.J. (Bert) de Haart, J. Malzbender, N.H. Menzler, J. Rummel, R. Steinberger-Wilckens, Recent results in Jülich solid oxide fuel cell technology development, *J. Power Sources*. 241 (2013) 477–485. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.04.110.
- [4] L.G.J. de Haart, I.C. Vinke, Long-term Operation of Planar Type SOFC Stacks, *ECS Trans.* 35 (2011) 187–194. doi:10.1149/1.3569993.

- [5] L. Blum, P. Batfalsky, L.G.J. de Haart, J. Malzbender, N.H. Menzler, R. Peters, et al., Overview on the Jülich SOFC Development Status, ECS Trans. 57 (2013) 23–33. doi:10.1149/05701.0023ecst.
- [6] N. Menzler, P. Batfalsky, S. Groß, Post-Test Characterization of an SOFC Short-Stack after 17,000 Hours of Steady Operation, ECS Trans. 35 (2011) 195–206. doi:10.1149/1.3569994.
- [7] Z. Yang, J.S. Hardy, M.S. Walker, G. Xia, S.P. Simner, J.W. Stevenson, Structure and Conductivity of Thermally Grown Scales on Ferritic Fe-Cr-Mn Steel for SOFC Interconnect Applications, J. Electrochem. Soc. 151 (2004) A1825. doi:10.1149/1.1797031.
- [8] N.H. Menzler, P. Batfalsky, L. Blum, M. Bram, S.M. Groß, V.A.C. Haanappel, et al., Studies of Material Interaction After Long-Term Stack Operation, Fuel Cells. 7 (2007) 356–363. doi:10.1002/fuce.200700001.

## Conclusiones

A lo largo de esta tesis doctoral se han diseñado, producido y caracterizado composiciones vítreas dentro de los sistemas: BaO-MgO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, BaO-MgO-ZnO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, SrO-MgO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> y SrO-MgO-ZnO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, con el objetivo de desarrollar materiales vitrocerámicos para el sellado de IT-SOFC. La elección de estos sistemas se realizó en base al sistema BaO-MgO-SiO<sub>2</sub> debido a que los vitrocerámicos de este sistema presentan un CTE adecuado pero no unión con el Crofer22APU debido principalmente a la formación de BaCrO<sub>4</sub>. La adición de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se realizó con el objetivo de, además de ralentizar la formación de cromatos, disminuir la viscosidad y aumentar el mojado sobre los sustratos favoreciéndose así la unión con los mismos. La sustitución de BaO por SrO se realizó con el objetivo de minimizar la formación de cromatos ya que la formación de SrCrO<sub>4</sub> esta termodinámicamente menos favorecida que la del BaCrO<sub>4</sub>. Las composiciones más adecuadas para el sellado fueron seleccionadas para realizar una completa caracterización química, térmica, eléctrica, estructural, micro-estructural y mecánica.

A pesar de que se confirmó que no existe volatilización de óxido de boro tras prolongados tratamientos térmicos en aire a 800°C. Tras un estudio preliminar de resistencia eléctrica a alta temperatura (800°C) en atmósfera dual (aire/H<sub>2</sub>-húmedo (3%)) durante 1500 h de uniones Crofer22APU-Sello-Crofer22APU con sellos de los sistemas BaO-MgO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> y BaO-MgO-ZnO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> con un 15 % molar de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se decidió disminuir el contenido en boro ( $\leq 10$  % molar) debido a que el sello presentó una alta degradación, particularmente, en el lado del hidrógeno. Mediante este estudio también se confirmó que la adición de ZnO provoca un aumento de la conductividad eléctrica, descartándose los sellos de este sistema ya que no cumplían los requisitos eléctricos momentáneamente.

Tras una caracterización dilatométrica y térmica a partir de microscopía de calefacción de todos los vidrios obtenidos y teniendo en cuenta los resultados del estudio preliminar se seleccionaron dos composiciones vítreas: 7.5B(Ba) y 10B(Sr), que presentaban un CTE adecuado entre  $9$  y  $12 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , valores de  $T_g$  de 665 y 675°C, respectivamente, y un comportamiento apropiado sinterización-cristalización, además de bajo contenido en B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Estas composiciones además presentaron un adecuado reblandecimiento y buena mojabilidad del sustrato Crofer22APU, así como unión con el mismo durante el experimento de microscopía de calefacción alcanzando  $T_s$  y  $T_{HB}$  a 796 y 998°C para la composición 7.5B(Ba) y a 784 y 839°C para la composición 10B(Sr), respectivamente. Siendo una temperatura cercana a la  $T_{HB}$ , una temperatura óptima para que el vidrio moje y de lugar a una buena unión.

Diversos estudios verificaron los requerimientos específicos de este tipo de materiales. Las curvas de viscosidad-temperatura obtenidas demuestran una adecuada viscosidad entre  $10^4$ - $10^7$  dPa.s a las típicas temperaturas de sellado (800-950°C) de las composiciones seleccionadas, lo que proporciona un mojado adecuado de los sustratos a sellar y con ello se favorece la obtención de una buena unión.

Los vitrocerámicos presentaron excelente densificación inicial con densidades cercanas a las teóricas ( $\sim 0.99$ ). Tras los tratamientos térmicos los vitrocerámicos finales presentan densidades relativas entre 0.99 - 0.98 y contracciones en volumen entre 35-39 %, observándose un ligero aumento de la porosidad con el tiempo de tratamiento térmico atribuido a la precipitación de fases cristalinas con mayor densidad que el vidrio de partida.

El estudio de los mecanismos de cristalización demostró en ambas composiciones un mismo mecanismo de cristalización superficial. El vidrio 10B(Sr) presenta menor tendencia a la cristalización, con energías de activación superiores a la composición 7.5B(Ba) entre 540-300 KJ/mol, mientras que la composición de bario presenta energías de activación  $\sim 350$  KJ/mol.

Mediante el estudio de los diagramas ternarios y la elaboración de los diagramas cuaternarios de los sistemas se logró interpretar los complejos difractogramas de rayos X obtenidos. El estudio de la cinética de cristalización reveló una velocidad de cristalización mayor para los tamaños finos, sin precipitación de ninguna fase adicional al emplear distinto tamaño de partícula. Las fases cristalinas muestran una estabilización de las fases mayoritarias tras las 100h en ambas composiciones. Las fases cristalinas predominantes en cada composición tras 1500 h de tratamiento térmico a 800°C fueron:  $\text{BaSi}_2\text{O}_5$  ( $\text{BS}_2$ ),  $\text{BaMg}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  ( $\text{BM}_2\text{S}_2$ ),  $\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}$  ( $\text{B}_5\text{S}_8$ ),  $\text{Ba}_2\text{Si}_3\text{O}_8$  ( $\text{B}_2\text{S}_3$ ) y  $\text{Ba}_3\text{B}_6\text{Si}_2\text{O}_{16}$  ( $\text{B}_3\text{B}_6\text{S}_2$ ) para la composición 7.5B(Ba) y  $\text{SrMgSi}_2\text{O}_6$  ( $\text{SMS}_2$ ),  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SrSiO}_3$  ( $\text{SS}$ ) y  $\text{SrB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  ( $\text{SB}_2\text{S}_2$ ) para la composición 10B(Sr). Cabe resaltar la estabilización del óxido de boro en la estructura cristalina del vitrocerámico debido a la cristalización de boratos minimizándose así los posibles problemas de interacción del  $\text{B}_2\text{O}_3$  con la atmósfera reductora de la pila.

La evolución del CTE con el grado de cristalización se mantuvo entre  $9\text{-}12 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , siendo estos valores adecuados para el sellado del interconector y el electrolito. La composición de estroncio mostró valores muy estables de CTE manteniendo valores similares a los del vidrio original tras 1500 h. La composición de bario muestra un aumento del CTE a tiempos cortos de tratamiento térmico, estabilizándose el valor tras las 300 h y manteniéndose similar al del vidrio base tras 1500 h.

La viscosidad de los vitrocerámicos mostró valores superiores a  $\log \eta = 9$  dPa.s, de acuerdo a los requerimientos de viscosidad a la temperatura de operación de la pila. La composición 7.5B(Ba) se comporta como un vidrio de cristalización rápida adquiriendo una alta viscosidad tras sólo 1 h de tratamiento térmico a 800°C. En cambio, en el vidrio de estroncio la cristalización es más lenta y se requiere un tratamiento térmico más largo para adquirir los requerimientos de viscosidad.

Los resultados de conductividad demostraron el carácter aislante de los vitrocerámicos de ambas composiciones, con valores adecuados a los requeridos a la temperatura de operación. La composición de bario presenta mayor dependencia de la conductividad con la temperatura a la vez que las energías de activación de la conductividad son sensiblemente menores para la composición 10B(Sr).

El estudio micro-estructural confirma la diferente velocidad de cristalización entre las dos composiciones vítreas y un aumento de tamaño de cristal y porosidad con el tiempo de tratamiento térmico. A su vez el estudio composicional mediante análisis puntual y mapeo por EDX confirma la evolución de las fases cristalinas observadas por DRX.

Los valores de dureza obtenidos para los materiales vítreos y vitrocerámicos (7.3 y 9.1 GPa) son superiores a los reportados en la bibliografía para materiales diseñados con el mismo propósito. Los valores del módulo de Young del vidrio 10B(Sr) (100 GPa) son superiores a los del vidrio 7.5B(Ba) (88 GPa) y a su vez superiores a los observados en la bibliografía. Los valores de resistencia a la fractura obtenidos a temperatura ambiente se encuentran entre los 86 y 63 MPa similares a los encontrados en la literatura. La disminución de los valores tras largos tiempos de cristalización (800 h) está relacionado con un aumento de la porosidad de material. El aumento del módulo de Weibull, desde  $\sim 6$  hasta  $\sim 14$ , con el aumento del grado de cristalización demuestra una mayor fiabilidad de los valores y por ende de los vitrocerámicos finales. Este aumento se relaciona con una disminución en la forma y tamaño de los defectos críticos responsables de la ruptura del material. Esta evolución se confirmó mediante análisis fractográfico, por el que también se observó que las muestras rompen por coalescencia de defectos. Se confirmó el efecto de reforzamiento de la fase cristalina sobre la resistencia a la fractura a alta temperatura (800°C) de vitrocerámicos muy cristalizados obteniéndose valores muy altos de 72 y 84 MPa para la composición 7.5B(Ba) y 10B(Sr), respectivamente. Estos valores son un 50 % superiores a los encontrados en la bibliografía excepto para el vitrocerámico B (90 MPa) que presenta un valor ligeramente superior al de la composición 10B(Sr) pero se trata de un material más refractario. El estudio de fluencia a

compresión ratificó el aumento de la resistencia a alta temperatura de aproximadamente el doble, de 32 a 64 MPa, entre los vitrocerámicos envejecidos 24 y 100h.

Ambas composiciones presentaron capacidad de auto-curado de grietas en muestras con una considerable proporción de fase cristalina, siendo la composición 10B(Sr) la que presenta mayor capacidad de auto-curado debido a su mayor porcentaje de fase vítrea. Los resultados muestran la necesidad de optimización del tratamiento de auto-curado dependiendo de la composición del sello y de la fuga detectada.

Se obtuvieron uniones estancas para las dos composiciones vítreas que cumplen con los requisitos para estos materiales. La alta temperatura de sellado (1000°C) necesaria en el caso de la composición 7.5B(Ba) para alcanzar una adecuada estanqueidad es un punto desfavorable para el uso de esta composición como sello en IT-SOFC. La composición 10B(Sr) sellada a la temperatura típica empleada para estos materiales (850°C) presentó valores iniciales de estanqueidad superiores a los de la composición 7.5B(Ba) y una alta estabilidad de esta propiedad, manteniéndose dentro de los requerimientos en todos los casos estudiados: evolución con el tiempo de tratamiento térmico en aire (grado de cristalización del sello), respuesta al ciclado térmico y tratamiento térmico en atmósfera reductora. Las uniones de ambas composiciones presentaron buen carácter aislante eléctrico a alta temperatura con valores superiores a los requeridos ( $\geq 10^3 \Omega \cdot m$ ), confirmándose también un reforzamiento del carácter aislante por parte de las fases cristalinas.

Las interfases de las muestras selladas con el acero mostraron una mayor estabilidad para la composición 10B(Sr), debido a la formación de una espinela de Cr y Mn entre el sello y el acero que confiere estabilidad a la interfase, ya que esta capa disminuye la evaporación y difusión de los elementos del acero hacia el sello y la formación de productos de corrosión como el  $SrCrO_4$ . La formación de esta espinela se observa tanto en aire como en atmósfera reductora y tras el ciclado térmico, viéndose favorecida su cinética como es de esperar en condiciones oxidantes. El mayor contenido en fase vítrea de la composición 10B(Sr) favorece una mayor estabilidad frente al ciclado térmico debido a que esta ayuda a la relajación de las tensiones. Las uniones de los vitrocerámicos con el electrolito también mostraron buena compatibilidad química en ambas composiciones. Presentando de nuevo mejor estabilidad de la unión la composición 10B(Sr) ya que su interfase con el electrolito es limpia y continua sin la presencia de grietas o huecos ni capas o productos de reacción. El ciclado térmico de la unión Crofer22H-sello 10B(Sr)-8YSZ muestra excelente adherencia entre los distintos materiales y las interfases de reacción están exentas de grietas.



Las resistencias a la tracción a temperatura ambiente de las uniones fueron similares en las dos composiciones, a su vez estas resistencias se encuentran en el mismo orden de magnitud que otros sellos ensayados empleando la misma configuración. Los valores de resistencia aumentan con el aumento de cristalización del sello especialmente para la composición 10B(Sr), confirmándose la estabilidad mecánica que confiere la cristalización del mismo. El aumento del espesor del sello ejerce un efecto negativo sobre la resistencia a la tracción debido a tensiones compresivas durante el enfriamiento causadas por desajustes en el CTE, siendo este efecto mayor como es de esperar en la composición 10B(Sr). Los altos módulos de Weibull de estas medidas muestran baja dispersión de los resultados, que aumentan tras la cristalización adicional hasta valores de  $\sim 70$  en el caso de la composición 10B(Sr).

Los valores de resistencia a la flexión obtenidos para barras de acero selladas a temperatura ambiente de 42 MPa son superiores para la composición 7.5B(Ba) respecto a los valores de la composición 10B(Sr) de 30 MPa, probablemente debido a la excelente densificación que presentan las muestras de la composición 7.5B(Ba) en el centro de las mismas. Las dos composiciones muestran una disminución entre un 75-66 % de los valores de resistencia a 800°C ( $\sim 10$  MPa) respecto a los valores obtenidos a temperatura ambiente debido a la deformación plástica de las muestras. Los mejores resultados de resistencia los presenta la composición 10B(Sr) a 700°C con valores de 65 MPa, siendo este valor muy superior a los encontrados en la bibliografía para este tipo de materiales ensayados en la misma configuración. El buen resultado obtenido se atribuye al reforzamiento que ejerce el reblandecimiento de la fase vítrea residual, la deformación viscoelástica/plástica de la misma observada en las curvas carga-desplazamiento permite el auto-curado de las grietas originadas durante el ensayo ayudando a que las uniones soporten mayor carga.

El sellado asistido por láser demostró una gran reducción en los tiempos de sellado y por lo tanto, un ahorro de tiempo y coste en el proceso de sellado. Se obtuvieron uniones con buena adherencia entre el sello y el acero, que se mantuvo tras el envejecimiento y ciclado térmico. El estudio de tensiones residuales en el acero tras el sellado laser mostró tensiones de tracción entre 250-370 MPa, cercanos al límite de elástico del Crofer22APU que indica deformación plástica del acero. En cambio, el estrés residual en el vidrio cercano a la interfase fue compresivo de  $\sim 290$  MPa. Los tratamientos térmicos de las uniones reducen los niveles de estrés. Aunque los resultados obtenidos mediante esta novedosa aproximación son prometedores, aun se necesita más investigación en este campo que comprenda el escalado del proceso y una evaluación de las propiedades de estanqueidad y adherencia de las uniones obtenidas mediante esta técnica.

La composición 10B(Sr) mostró, en general, mejores propiedades termo-mecánicas, una estanqueidad de la uniones más estable, excelentes interfases con Crofer22APU/Crofer22H y electrolito y mejor resistencia de las uniones a alta temperatura. Por todas estas razones, se seleccionó esta composición para su escalado y prueba en una pila SOFC diseño F-10 (Forschungszentrum Jülich) que operó a 700°C durante 1500 h y que se sometió a tres ciclos térmicos de calentamiento-enfriamiento. Este sello demostró una adecuada estanqueidad tanto después del sellado como después de la operación a alta temperatura y del ciclado térmico. El comportamiento electroquímico fue el típico de este tipo de pilas generando una potencia de ~ 110 W, no observándose degradación en el OCV de la pila durante el ciclado térmico. El análisis post-mortem de las interfases entre el sello/acero y el sello/electrolito mostraron buena adherencia y estabilidad, y una microestructura del sello similar a la de la unión tras 800 h de tratamiento térmico en aire. El análisis microestructural del vitrocerámico tras el ensayo y el análisis puntual realizado por EDX confirman la presencia de fase vítrea residual tras 1500 h a 700°C, necesaria para procesos de auto-curado de posibles grietas en el sello.

A lo largo de esta tesis se han diseñado, caracterizado y ensayado nuevas composiciones vitrocerámicas para su uso como sello en IT-SOFC. La composición 10B(Sr) muestra excelentes propiedades mecánicas adecuadas para soportar las tensiones mecánicas que se generan en la pila e interfases de reacción estables con los materiales de la misma, así como una adecuada estanqueidad, todos estos factores hacen que esta composición presente un gran potencial como sello.

## Conclusions

During this doctoral thesis glass compositions in the systems BaO-MgO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, BaO-MgO-ZnO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, SrO-MgO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> y SrO-MgO-ZnO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> have been designed, produced and characterized with the goal of developing glass-ceramic materials for IT-SOFC sealing. These systems were selected based on the BaO-MgO-SiO<sub>2</sub> system, as glass-ceramics from this system present suitable thermal expansion but do not join well with Crofer22APU mainly as a result of BaCrO<sub>4</sub> formation. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> addition was carried out, not only with the aim of inhibiting chromate formation but also to decrease the viscosity and increase wetting over the substrates, thus promoting the joining behaviour. Substitution of BaO by SrO was performed with the objective of minimizing the formation of chromates, since the formation of SrCrO<sub>4</sub> is thermodynamically less favorable than that of BaCrO<sub>4</sub>. The most suitable compositions for sealing were selected for a complete chemical, thermal, electrical, structural, microstructural and mechanical characterization.

It was confirmed that there was no boron oxide volatilization after prolonged heat treatment in air at 800°C. Nevertheless, after a preliminary study of high temperature electrical resistance (800°C) in dual atmosphere (wet-H<sub>2</sub> (3%)/air) during 1500 h of joints Crofer22APU-seal-Crofer22APU with glass-ceramic seals of the systems BaO-MgO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> and BaO-MgO-ZnO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> with 15 molar % of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, it was decided to decrease the boron content ( $\leq 10$  molar %) because of high degradation. Throughout the study, it was also confirmed that ZnO addition leads to increased electrical conductivity so seals of the ZnO-containing system were discarded since they did not meet the electrical resistivity requirements.

After dilatometric and thermal characterization employing hot-stage microscopy of all glasses and taking into account the results of the preliminary study, two glass compositions were selected, 7.5B(Ba) and 10B(Sr), which exhibit suitable CTE between  $9\text{--}12 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $T_g$  values of 665 and 675°C, respectively, and good sinterization-crystallization behavior, in addition to low B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content. These compositions also exhibited suitable softening and good wettability of the substrate, forming a bond with the substrate during the hot-stage microscopy experiment and reaching  $T_s$  and  $T_{HB}$  at 796 and 998°C for the 7.5B(Ba) composition and at 784 and 839°C for the 10B(Sr) composition. A temperature close to  $T_{HB}$  is optimum for good bonding due to appropriate wetting of the glass.

Several studies verified the specific requirements of these materials. Viscosity-temperature curves indicated suitable viscosities between  $10^4\text{--}10^7$  dPa.s of selected compositions at typical

sealing temperatures (800-950°C), which provide a good wetting of the substrates to be sealed and will, therefore, favor bond formation.

The glass-ceramics showed excellent initial densification with densities close to the theoretical value ( $\sim 0.99$ ). After thermal treatment, the glass-ceramics have relative densities between 0.99 to 0.98 and volume shrinkages between 35-39 %, with a slight increase of porosity with thermal treatment attributed to the precipitation of crystalline phases with higher density than the parent glasses.

Crystallization mechanism studies showed the same surface crystallization mechanism in both compositions. The 10B(Sr) glass has less tendency to crystallize, with activation energies above the 7.5B(Ba) composition, between 540-300 KJ/mol, whereas the barium composition presents activation energies  $\sim 350$  KJ/mol.

Ternary and newly-developed quaternary diagrams of glass systems were employed to assist in the identification of crystalline phases present in the complex X-ray diffraction patterns. A study of the crystallization kinetics revealed a faster crystallization for smaller particle sizes; no precipitation of any further phase on employing a different particle size was observed. Stabilization of the main crystalline phases after 100 h was detected in both compositions. The main crystalline phases in each composition after 1500 h of heat treatment were  $\text{BaSi}_2\text{O}_5$  ( $\text{BS}_2$ ),  $\text{BaMg}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  ( $\text{BM}_2\text{S}_2$ ),  $\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}$  ( $\text{B}_5\text{S}_8$ ),  $\text{Ba}_2\text{Si}_3\text{O}_8$  ( $\text{B}_2\text{S}_3$ ) and  $\text{Ba}_3\text{B}_6\text{Si}_2\text{O}_{16}$  ( $\text{B}_3\text{B}_6\text{S}_2$ ) for the 7.5B(Ba) composition and  $\text{SrMgSi}_2\text{O}_6$  ( $\text{SMS}_2$ ),  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SrSiO}_3$  ( $\text{SS}$ ) and  $\text{SrB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  ( $\text{SB}_2\text{S}_2$ ) for the 10B(Sr) composition. Stabilization of boron oxide in the glass-ceramic crystal structure due to borate formation is important, minimizing possible problems of interaction of  $\text{B}_2\text{O}_3$  with the reducing atmosphere of the stack.

Evolution of the CTE with the degree of crystallization was maintained between  $9\text{-}12 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , being these values suitable for sealing the interconnector and electrolyte. The strontium composition showed very stable CTE values, similar to those of the original glass, for up to 1500 h. The barium-containing composition shows an increase of CTE after a short thermal treatment; the value stabilizes after 300 h and remains similar to the parent glass for up to 1500 h.

Glass-ceramic viscosity was higher than required at the operation temperature ( $> \log \eta = 9$  dPa.s). The 7.5B(Ba) composition is a fast crystallizing glass exhibiting a high viscosity after only 1 h of thermal treatment at 800°C. In contrast, crystallization of the strontium glass is slower and a longer heat treatment is required to acquire the required viscosity.

The required electrically insulating character of glass-ceramic compositions at the operation temperature was demonstrated. The barium composition has a higher conductivity activation energy than the 10B(Sr) composition.

A microstructural study confirmed different crystallization rates between the glass compositions and increased crystal size and porosity with time of thermal treatment. In turn, the compositional study by EDX point analysis and mapping confirmed the evolution of crystalline phases observed by XRD.

The hardness of glass-ceramic materials (7.3 and 9.1 GPa) are higher than those reported in the literature for materials designed for the same purpose. The Young's modulus of glass 10B(Sr) (100 GPa) are higher than those of glass 7.5B(Ba) (88 GPa) composition and, in turn, higher than those reported in the literature. Fracture strengths at room temperature range from 86 to 63 MPa, similar to those reported in the literature. Values decreased after long crystallization times (800 h), related to an increase in the porosity of the material. The Weibull moduli increased, from ~ 6 up to ~ 14, with an increase in the degree of crystallization. This rise in the Weibull moduli indicates greater reliability of strength values and thus of the final glass-ceramics. This increase is related to a decrease in the shape and size of critical flaws responsible for the breakdown of the material. This trend was confirmed by fractographic information, which indicated that samples were fractured by a coalescence of defects. The reinforcing effect of crystalline phases on the fracture resistance of crystallized glass-ceramics (800 h) at high temperature (800°C) was confirmed by very high values of 72 and 84 MPa for the 7.5B(Ba) and 10B(Sr) compositions, respectively. These values are 50 % greater than those found in the literature, except for the glass-ceramic B (90 MPa). The latter has a slightly higher value than that of the 10B(Sr) composition, in spite of being a more refractory composition. Creep studies confirm an approximately two-fold increase in high-temperature strength, from 32 to 64 MPa, for glass-ceramics aged between 24 and 100h.

Both compositions have the ability to self-heal cracks in samples with a significant proportion of crystalline phases, although the 10B(Sr) composition exhibits a greater self-healing capability due to its higher percentage of glassy phase. The results show that the treatment of self-healing should be tailored towards the composition of the seal and leak detected.

Gas-tight joints were obtained for the two glass compositions that meet the requirements for these materials. The high sealing temperature (1000°C), necessary in the case of the 7.5B(Ba) composition to achieve appropriate gas-tightness, is unfavorable for sealing IT-SOFCs. The 10B(Sr) composition sealed at the typical temperature used for these materials (850°C)

presented initial gas-tightness values higher than the 7.5B(Ba) composition and with greater long-term stability, with values meeting the requirements of evolution with time of heat treatment in air (degree of crystallization of seal), thermal cycling response and heat treatment in reducing atmosphere. Joints of both compositions have good electrically insulating character at a higher than required temperature; it was confirmed that the presence of crystalline phases improves the insulating characteristics.

Interfaces between steel and the sealed samples showed greater stability for the 10B(Sr) composition due to the formation of a Cr- and Mn-containing spinel layer between the seal and the steel which provides stability to the interface. This layer inhibits the evaporation and diffusion of elements from steel to the seal and, thus, the formation of corrosion products such as  $\text{SrCrO}_4$ . Spinel formation is observed both in air and reducing atmosphere and after thermal cycling. As expected, the formation kinetics of the spinel is favoured under oxidizing conditions. The higher glassy-phase content of the 10B(Sr) composition promotes greater stability towards thermal cycling through greater relaxation of stresses. Glass-ceramic joints with the electrolyte also showed good chemical compatibility for both compositions. Again, the interface with the electrolyte presents better stability for the 10B(Sr) composition with a clean and continuous interface free of cracks, gaps, layers or reaction products. Thermal cycling of the Crofer22H-seal and 10B(Sr)-8YSZ joint indicated excellent adhesion between the materials, and reaction interfaces free of cracks.

The tensile strengths at RT of joints were similar for both compositions, and of the same order of magnitude as other seals tested using the same configuration. Strength values increase with the degree of crystallization of the seal, especially for the 10B(Sr) composition, confirming the mechanical stability afforded by crystallization. A higher seal thickness has a negative effect on tensile strength due to compressive stresses which arise during cooling caused by mismatches in the CTE; as expected, this effect is greater in the 10B(Sr) composition. A high Weibull modulus value of tensile measurements after sealing is achieved, which involves low dispersion of strength results. After further crystallization, even higher Weibull modulus, of up to  $\sim 70$  in the case of the composition 10B(Sr), is obtained.

Flexural strength values obtained for joined bars at room temperature and a pressure of 42 MPa are greater for the 7.5B(Ba) composition compared to 10B(Sr) (30 MPa), probably due to the excellent densification in the centre of the former samples. Both compositions show a reduction between 66-75 % of resistance values at 800°C ( $\sim 10$  MPa) compared to the values obtained at RT due to plastic deformation of the samples. The 10B(Sr) composition exhibits the

best resistance results of 65 MPa at 700°C, even higher than the values at RT, and higher than literature values for this type of material tested in the same configuration. This excellent result is attributed to reinforcement occurring on softening of the residual glassy phase. The viscoelastic/plastic deformation of this phase, observed in the load-displacement curves, allows self-healing of cracks formed during the flexural test to take place, such that the joint can withstand greater stress.

Laser cladding of the seals led to a large reduction in sealing time and, in turn, cost associated with the sealing process. Joints with good adhesion between seal and steel were obtained, which was maintained after aging and thermal cycling. The study of residual stresses in steel after laser cladding showed tensile stresses between 250-370 MPa, in the range of the yield strength of Crofer22APU indicating plastic deformation of the steel. Residual stresses in glass near the interface with the steel were compressive (~ 290 MPa). Heat treatments of the joints reduce these stress levels. Although the results obtained by this new approach are promising, further research is needed, related with scale-up of the process, assessment of gas-tightness and adhesion of joints.

The 10B(Sr) composition showed better thermo-mechanical properties, more stable joint gas-tightness, excellent adhesion of interfaces with Crofer22APU/Crofer22H and electrolyte and better strength resistance of joints at high temperature. For all these reasons, this composition was selected for scale-up and tested in a SOFC stack design F-10 (Forschungszentrum Jülich). The stack operated at 700°C for 1500 h and underwent three thermal cycles. The stack presents satisfactory gas-tightness after sealing, following high temperature operation and after thermal cycling. The stack power output was ~ 110 W, with no degradation observed in the stack OCV during thermal cycling. Post-mortem analysis of interfaces between seal/steel and seal/electrolyte showed good adhesion and stability, and an appropriate seal microstructure. Microstructural and EDX point analysis of the glass-ceramic after stack testing for 1500 h at 700°C confirmed the presence of residual glassy phase, necessary for self-healing of possible cracks in the seal.

During this thesis, new glass-ceramic compositions have been designed, characterized and tested for their use as seals in IT-SOFCs. The 10B(Sr) composition shows excellent mechanical properties adapted to the stresses generated in the stack, stable reaction interfaces with stack materials and satisfactory gas-tightness, rendering this composition a very promising candidate material for sealing.